



REVISTA PORTUGUESA DE

# QUÍMICA

Rev. Port. Quím.,  
Vol. 10, N.º 4,  
pp. 193 - 264  
Lisboa — 1968



Capas: As capas dos quatro números do volume 10 foram dedicadas à Química Industrial:

N.º 1 — O Petróleo

N.º 2 — Farmacologia

N.º 3 — Fertilizantes e Pesticidas

N.º 4 — Siderurgia

Ilustrações de Luís Filipe de Abreu

---

## índice

---

F. BARREIRA  
M. CARMO SANTOS

**193** CONDUCTANCE  
OF *Tetra*-ETHYLAMMONIUM  
PICRATE IN NITROBENZENE

J. C. CONTE  
V. R. PEREIRA

**200** NONRADIATIVE ENERGY TRANSFER  
FROM BENZENE TO  
2,5-DIPHENYLOXAZOLE AND  
2,2'-P-PHENYLENE-BIS-(5-PHENYLOXAZOLE)

M. TERESA ÁGUAS DA SILVA  
M. JOAQUINA GABRIEL DA CRUZ

**206** DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA  
DE CÁDMIO, CHUMBO, COBRE E ZINCO  
EM ALIMENTOS

J. C. M. GALVÃO TELES

**219** THE TURBULENT AXISYMMETRIC  
WALL JET

---

### *Indústria*

CARLOS A. LOPES VAZ

**251** SITUAÇÃO ACTUAL DA INDÚSTRIA  
QUÍMICA PORTUGUESA — PERSPECTIVAS  
DE DESENVOLVIMENTO NO PERÍODO  
DO III PLANO DE FOMENTO  
DESENVOLVIMENTO DA INDÚSTRIA QUÍMICA  
DE BASE ORGÂNICA

---

### *Actualidades*

KURT JACOBSON

**256** ACTIVAÇÃO QUÍMICO-ENERGÉTICA E  
«SENTIDO» DA POLIMERIZAÇÃO

F. BARREIRA

**258** AS PRIMEIRAS EXPERIÊNCIAS  
SOBRE O EFEITO DA PRESSÃO  
NA CONDUTIBILIDADE IÓNICA

---

### *Noticiário e Informações*

**262** REUNIÕES INTERNACIONAIS

**264** PUBLICAÇÕES

---

# résumés

CONDUCTANCE OF TETRA-ETHYLAMMONIUM PICRATE IN NITROBENZENE (LA CONDUCTIVITÉ DES SOLUTIONS DE PICRATE DE TETRA-ETHYLEAMMONIUM EN NITROBENZENE)

BARREIRA, F., SANTOS, M. Carmo

Rev. Port. Quím., 9, 193, (1968) (en anglais)

La conductivité des solutions de picrate de tétraéthyleammonium en nitrobenzène a été mesurée pour différentes concentrations et températures. On a essayé la validité des formules d'extrapolation ayant recours aux valeurs publiées des coefficients de température de la viscosité et de la constante diélectrique du nitrobenzène. Tous les formules fournissent des valeurs acceptables pour l'enthalpie d'activation. Les valeurs de  $\Delta^\circ$  ont des petites différences mais l'enthalpie d'activation est la même pour tous.

NONRADIATIVE ENERGY TRANSFER FROM BENZENE TO 2,5-DIPHENYLOXAZOLE AND 2,2'-p-PHENYLENE-bis-(5-PHENYLOXAZOLE) (TRANSFERT D'ENERGIE NONRADIATIVE ENTRE LE BENZENE ET LE 2,5-DIPHÉNYLOXAZOLE ET 2-2'-p-PHENYLENE-bis-(5-PHENYLOXAZOLE))

CONTE, J. C., PEREIRA, V. R.

Rev. Port. Quím., 10, 200, (1958) (en anglais)

On détermine les constantes de Stern-Volmer pour le transfert d'énergie entre le benzène et le 2,5-diphényloxazole (PPO) et 2,2'-p-phényllène-bis-(5-phényloxazole) (POPOP) pour des solutions diluées et des solutions avec de l'oxygène dissous. On montre que le rendement du transfert est plus élevé pour des solutions de POPOP et on analyse l'importance de ce résultat. On détermine les concentrations moitiées pour les solutions du PPO en benzène.

Rev. Port. Quím., 10, (1968)

DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DE CÁDMIO, CHUMBO, COBRE E ZINCO (DOSAGE POLAROGRAPHIQUE DE CADMIUM, PLOMB, CUIVRE ET ZINC)

SILVA, M. Teresa Águas da, CRUZ, M. Joaquina Gabriel da

Rev. Port. Quím., 10, 206, (1968) (en portugais)

On a dosé le cadmium, plomb, cuivre et zinc dans des produits alimentaires par polarographie conventionnelle et oscillographique. Les électrolytes-base les plus convenables pour ces méthodes sont l'acetate de sodium et la pyridine en milieu chlorhydrique. Calcium, magnésium, baryum, strontium, phosphates, manganèse, nickel, cobalt et étain ne produisent pas d'interférence dans les concentrations inférieures à 50 fois celle de l'élément à déterminer. Le limite de dosage de chaque élément est de 0,2 p.p.m. pour 5 g de produit alimentaire.

THE TURBULENT AXISYMMETRIC WALL JET (ETUDE D'UN JET TURBULENT DIRIGÉ TANGENTIELLEMENT A UNE PAROI AXI-SYMETRIQUE)

TELES, J. C. M. Galvão

Rev. Port. Quím., 10, 219 (1968) (en anglais)

Ce travail décrit l'investigation d'un jet, froid ou chauffé, dirigé tangentiellement à une paroi axi-symétrique. Une méthode de calcul est développée pour prévoir, à partir des conditions dans la buse, l'épaisseur du jet, la vitesse maximale et le rendement adiabatique. On étudie l'effet du nombre de Reynolds et de la température dans la buse sur les quantités hydrodynamiques et on examine la validité d'une «Loi des parois» et d'une «Loi déficitaire». On ne rencontre pas d'affinité dans les profils de température et on présente l'effet de la température et de la forme du profil de température dans la buse sur le rendement adiabatique.

# abstracts

## CONDUCTANCE OF TETRA-ETHYLAMMONIUM PICRATE IN NITROBENZENE

BARREIRA, F., SANTOS, M. Carmo

*Rev. Port. Quím.*, **9**, 193, (1968) (in English)

*The conductance of tetra-ethylammonium picrate in anhydrous nitrobenzene has been measured over a range of concentrations and temperatures. The relative merits of various extrapolation formulae are examined using published data for the temperature-dependence of the viscosity and permittivity of nitrobenzene. All the used extrapolation formulae lead to satisfactory values for the enthalpy of activation. There is some discrepancy amongst the values for  $\Delta$  but all lead to identical values for the enthalpy of activation for conductance.*

## NONRADIATIVE ENERGY TRANSFER FROM BENZENE TO 2,5-DIPHENYLOXAZOLE AND 2,2'-p-PHENYLENE-bis-(5-PHENYLOXAZOLE)

CONTE, J. C., PEREIRA, V. R.

*Rev. Port. Quím.*, **10** 200, (1968) (in English)

*Stern-Volmer constante for the nonradiative energy transfer from benzene to 2,5-diphenyloxazole (PPO) and 2,2'-p-phenylene-bis-(5-phenyloxazole) (POPOP) when benzene is excited by u.v. radiation are determined for both deoxygenated and air-equilibrated solutions. It is found that the transfer efficiency is greater with POPOP solutions and the significance of this fact is discussed. The half value concentrations for monomer-excimer equilibrium of POP solutions in benzene are also given.*

## DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DE CÁDMIO, CHUMBO, COBRE E ZINCO (POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF CADMIUM, LEAD, COPPER AND ZINC)

SILVA, M. Teresa Águas da, CRUZ, M. Joaquina Gabriel da

*Rev. Port. Quím.*, **10**, 206, (1968) (in Portuguese)

*Methods are described for cadmium, lead, copper and zinc determination in foods by normal and cathode ray polarography. Sodium acetate and pyridine chloride are the two suitable supporting electrolytes for these determinations. Calcium, magnesium, barium, strontium, phosphate, manganese, nickel, cobalt and tin do not interfere at concentrations below fifty fold the copper, lead, cadmium and zinc ones. The methods give limits of detection of 0,2 p.p.m. for each element with 5 g food sample.*

## THE TURBULENT AXISYMMETRIC WALL JET

TELES, J. C. M. Galvão

*Rev. Port. Quím.*, **10**, 219 (1968) (in English)

*An investigation on an axisymmetric wall jet with and without a temperature difference is described. A calculation procedure is devised and described to predict the rate growth, maximum velocity decay and adiabatic wall effectiveness based on a knowledge of the conditions at the slot. The effect of slot Reynolds number and temperature on the hydrodynamic quantities is investigated and the validity of the law of the wall and of a defect law is discussed. The experimental temperature profiles are shown to be non-similar and the effect of the value of the slot temperature and of the shape of the slot temperature profile on the adiabatic wall effectiveness are shown.*



**EQUIPAMENTO DE VACUO**

Bombas rotativas, difusoras, de adsorção e de «getter», Criobombas.

Instrumentos de medida de vácuo, mecânicos, de mercúrio e electrónicos. Vacuostatos, Doseadores.

Válvulas, acessórios de tubagem, recipientes, campânulas, passadores de corrente, buçins, rótulas, juntas, óleos e massas para vácuo. (Deste tipo de equipamento, mantemos um «stock» que nos permite entregas imediatas e assistência técnica).

**APARELHOS**

Recipientes, permuta-

dores de calor, válvulas e outra apare-

lhagem em tântalo,

titânio e zircónio para

líquidos agressivos.

**ANÁLISES — CONTROLE**

Aparelhos para análises de gases em metais por processo cromatográfico.

Diversos tipos de espectrómetros de massa para análises de pressões parciais na investigação e também no controle de reacções por observação contínua de uma zona de espectro. Aparelhos para medida de superfície em corpos porosos.

Aparelhos para detecção de fugas em sistemas de pressão e vácuo.

**LIOFILIZAÇÃO — SECAGEM**

Alguns exemplos de produtos liofilizados: Preparações de histologia, histoquímicas e de culturas para microscopia electrónica, micro-radiografia e auto-radiografia.

Culturas bacterianas, meios de cultura, vírus, antitoxinas, fermentos, anticorpos, vacinas, hormonas, vitaminas, antibióticos, extractos hepáticos, tecidos de transplantações (artérias, ossos, tecidos nervosos e do sistema visual, pele), plasma sanguíneo, preparações de grupos sanguíneos, leite materno, soros, preparações albuminosas.

Café, chá, laticíneos diversos, culturas para fabricação de Yogurt, sopas em pó e produtos dietéticos e infantis, camarões e outros produtos da pesca, frutas, sumos, aromatizantes, legumes.

Pigmentos de grão muito fino, compostos sensíveis (explosivos), assim como substâncias muito porosas.

Além de instalações de liofilização, a nossa representada fornece, evidentemente, instalações para secagem sob vácuo (ou só os grupos de bombagem), amplamente utilizadas na indústria química, farmacêutica, de produtos alimentares e de plásticos.

**METALURGIA**

Todas as aplicações de técnicas de alto vácuo e de atmosferas inertes na metalurgia, nomeadamente:

Desgasificação de aços segundo diversos processos (na colher, durante o vazamento, em câmara separada).

Fornos de arco de fusão com eléctrodo permanente ou consumível.

Fornos de indução para fusão, sinterização e tratamentos térmicos.

Vazamento sob vácuo para peças de precisão. (Joalheria, Bijuteria, pás de turbinas, etc.). Refinação de metais (cobre, zinco, chumbo, metais raros).

Fornos com aquecimento por resistências para fusão, sinterização, recozimentos brilhantes, soldaduras e para as mais altas temperaturas.

Fornos de bombardeamento electrónico para fusão, refinação em zona, soldadura, etc.

Máquinas para soldadura profunda, sistema Heraeus-Hamilton (sob vácuo, atmosfera inerte ou ambiente) para solução dos mais difíceis problemas de soldadura e grandes séries.

**DESTILAÇÃO — SUBLIMAÇÃO**

Instalações laboratoriais e industriais para destilação de substâncias sensíveis a altas temperaturas, por exemplo para: Produção de concentrados de monoglicerina.

Separação dos ácidos gordos existentes em óleos e ceras vegetais.

Destilação de produtos farmacêuticos finais ou intermédios, como por exemplo vitaminas A, D e E ou aminas e amidas, hormonas, óleos de café.

Destilação de alcoóis superiores, ésteres, lanolina, ácidos gordos e seus derivados, Tall-oil.

Produção de óleos essenciais e de sesquiterpenos, assim como de concentrados de piretro.

Destilação de inibidores de oxidações, silicões, hidrocarbonetos halogenados, corantes, óleos secantes, desendurecedores, óleos de impregnação e vernizes.

Desgasificação e destilação de diversos produtos da indústria de plásticos, como sejam, por exemplo ésteres dos ácidos adípico, ftálico e sebáceo. Ésteres do álcool alílico e peróxidos orgânicos.

Instalações de sublimação para purificação de produtos de alto ponto de fusão, como exemplo o ácido salicílico, antroquinona, benzantrona.

**DESGASIFICAÇÃO — DOSAGEM — IMPREGNAÇÃO — VAZAMENTO — METALIZAÇÃO**

Equipamento para enchimento de unidades frigoríficas, sistemas hidráulicos, instrumentos, tubos electrónicos.

Equipamento para fabrico de peças em resinas sintéticas, transformadores, condensadores, semicondutores, vidros reflectores de calor, metalização de peças de óptica, materiais de embalagem e revestimento, circuitos eléctricos de camada fina e circuitos integrados.

Cadmiagem de parafusos e outras peças pequenas. Metalização de acessórios em plástico ou metálicos para a indústria de automóveis, brinquedos, bijuterias, escalas, letreiros para aparelhos electrodomésticos, etc.

**CRIOTÉCNICA — ULTRA VÁCUO**

Investigação no campo das baixas temperaturas.

Válvulas e acessórios de tubagem metálicos gases liquefeitos.

Equipamento para recuperação de hélio.

Postos de bombagem e aparelhagem de medida para ultra vácuo.

Simuladores espaciais.

Instalações para física dos plasmas.

Válvulas e aparelhagem para manuseamento de para desgasificação a altas temperaturas.

**ENERGIA NUCLEAR**

Instalações de preparação, alimentação e regulação de combustíveis para reactores, sistemas de eliminação de materiais radioactivos, aceleradores de partículas, caixas de luvas, manipuladores, câmaras de radiações, câmaras de hidrogénio líquido (ou outros produtos) para estudo de partículas, recipientes e aparelhagem em ligas de Zircónio e outros materiais.

Projectos de Institutos ou Departamentos de Investigação.

ROSSIO, 3, 3.º

L I S B O A - 2

**SOCIEDADE ZICKERMANN**

S. A. R. L.

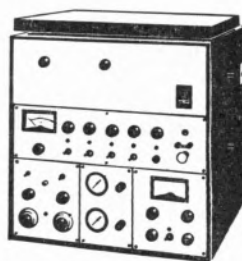


# varian aerograph

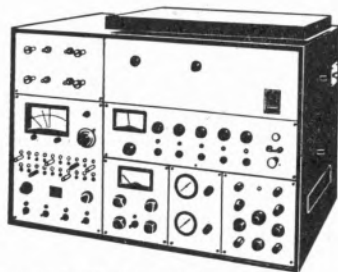
## NOVA LINHA DE CROMATÓGRAFOS



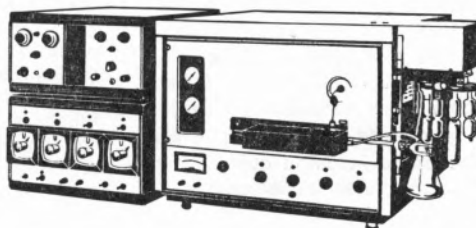
**MODULINE SÉRIE 1740**



**MODULINE SÉRIE 1720**



**MODULINE SÉRIE 1800**



**SÉRIE PREPARATIVA**

OS CROMATÓGRAFOS VARIAN AEROGRAPH DISTINGUEM-SE PELA SUA NOTÁVEL VERSATILIDADE, CONSTRUÇÃO ROBUSTA E PRÁTICA, MANEJO FÁCIL E ELEVADA PRECISÃO. ASSISTÊNCIA TÉCNICA COMPLETA PARA A RESOLUÇÃO DE TODOS OS PROBLEMAS. PEÇA-NOS CATÁLOGOS.



## varian aerograph /

especialistas em cromatógrafos  
de fase gasosa e acessórios

representantes para Portugal

**EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.ª, L.ª DA**

PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137-145 - TELEF. P. P. C. A. 20254

LISBOA — RUA ANTERO DE QUENTAL, 17-1.º — TELEFS. 553366 E 535038

**PROTECÇÃO TOTAL  
DAS SUAS CULTURAS,  
COM PESTICIDAS**



**OS ADUBOS DAS  
BOAS COLHEITAS**

**NITRATOS DE PORTUGAL**

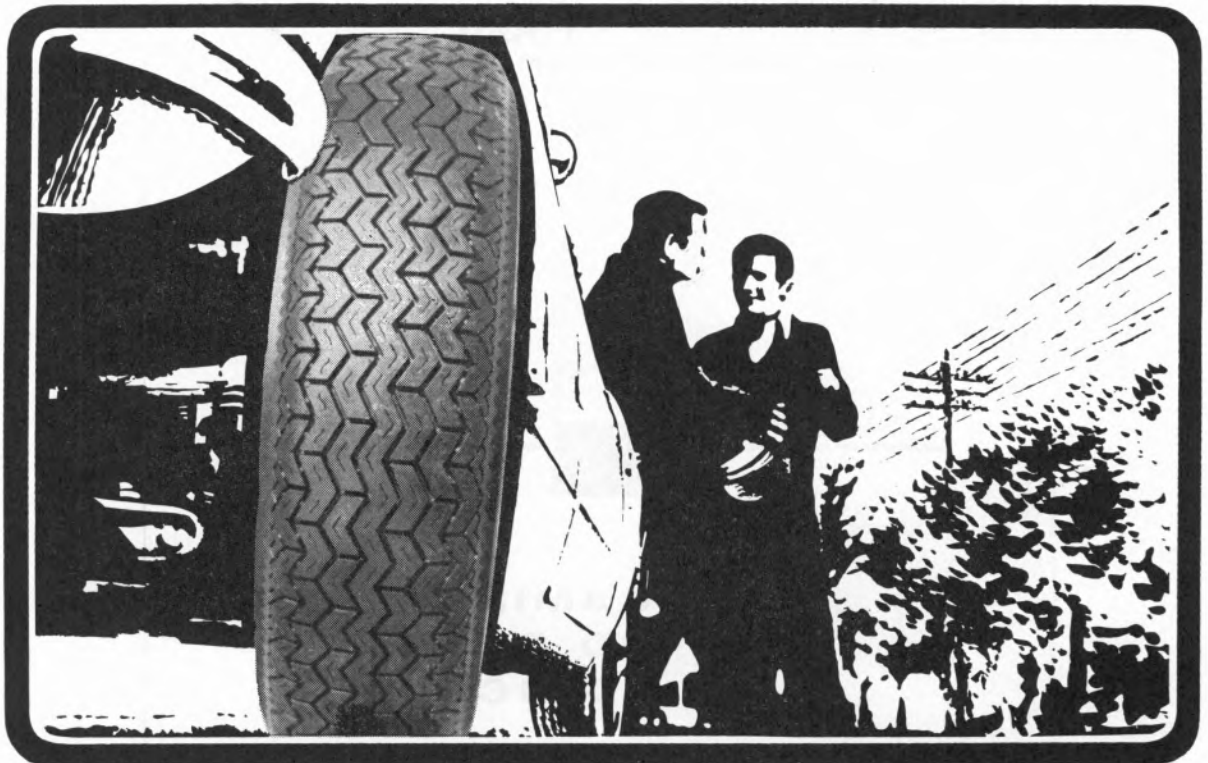
**CAMINHO CERTO  
DO BOM  
AGRICULTOR**

# Firestone

apresenta  
um pneu  
sensacional!

## *SPORT 200* NOVO *Radial*

FABRICADO EM ALCOCHETE



- \* MAGNÍFICA "PERFORMANCE" EM ALTAS VELOCIDADES
- \* EXCEPCIONAL DURAÇÃO

**DESCUBRA UM NOVO PRAZER DE CONDUZIR**

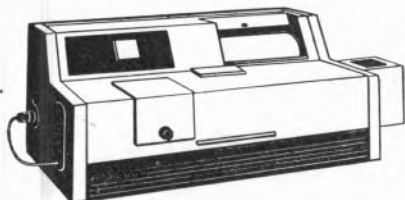


# INSTRUMENTOS ANALÍTICOS

## precisos, robustos e económicos

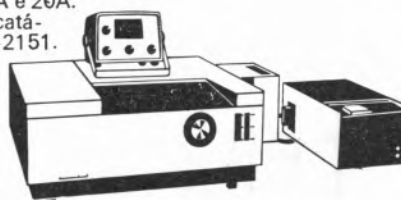
### Espectrofotómetro Spectronic 505

A melhor aquisição em espectrofotómetros registadores automáticos; de feixe-duplo, dupla rede de difracção. Banda espectral estreita e constante —5A e 50A. Velocidade de registo variável. Gráfico de grandes dimensões. Peça o catálogo 33-2009.



### Espectrofotómetro "Precision"

Aparelho de grande precisão e reproductibilidade; escala de leitura directa, manejo extremamente fácil e rápido. Grande compartimento porta-amostra. Banda constante —2A, 5A e 20A. Peça o catálogo 33-2151.



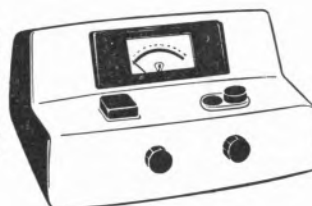
### Espectrofotómetro Spectronic 600

Dotado de três velocidades sincronizadas, este rápido e preciso espectrofotómetro de leitura directa, pode tornar-se facilmente num aparelho registador. Precisão de comprimento de onda e banda espectral constante—5A, em toda a gama. Peça o catálogo 33-2133.



### Colorímetro / Espectrofotómetro Spectronic 20

O aparelho no seu género de maior venda em todo o mundo. Notável pela estabilidade, precisão, robustez, fácil manejo e baixo custo. Peça o catálogo 33-266.



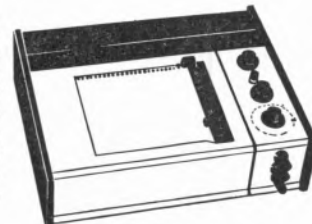
### Computador de concentrações II

Um meio rápido, simples, económico e totalmente automático de se obter leituras de concentração para qualquer solução obedecendo à lei de Beer. Funciona com qualquer espectrofotómetro Bausch & Lomb e pode ser adaptado a muitos outros instrumentos. Peça o catálogo 33-6008.



### Registadores V.O.M.

Registadores de gráfico contínuo que medem e registam volts, ohms e miliampères *directamente*. Três modelos com sensibilidades diferentes e um modelo log/linear. Peça o cat. 37-2194.



# BAUSCH & LOMB



representantes para Portugal

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C<sup>A</sup>, L<sup>DA</sup>

PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137-145 - TELEF. P.P.C.A. 20254

LISBOA — RUA ANTERO DE QUENTAL, 17-19 - TELEFS. 553366 E 535038

---

# MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

*uma nova indústria nacional*

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

## **CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações**

produtos

**palbit**

*um sinónimo de alta qualidade*

---

BARRENAS ♦ BITS ♦ FERROS DE TORNO  
MATERIAL PARA MÁQUINAS FERRAMENTAS  
PASTILHAS ♦ FIEIRAS ♦ EBONITAGEM  
LIGAS COM FORTE TEOR DE TUNGSTÉNIO PARA CONTACTOS ELÉCTRICOS

---

# SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA, S. A. R. L.

Travessa da Espera, 3  
Telef. 3 35 51 (10 linhas)  
Lisboa

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



Novas Instalações Industriais na Portela da Ajuda, Estrada Nacional de Sintra

**Quase 2 séculos de trabalho e experiência  
ao serviço da medicina e da farmácia**  
Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

SUCURSAIS: PORTO — Rua de Santa Catarina, 589

VISEU — Rua Formosa, 111

TORRES NOVAS — R. Nova de Dentro, 17

COIMBRA — R. Ferreira Borges, 5, 2.º

C. DA RAINHA — R. Duarte Pacheco, 11

C. BRANCO — Av. Marechal Carmona

ÉVORA — Rua dos Infantes, 32-A, 1.º

FARO — Largo dos Mercados

RÉGUA — Largo dos Aviadores

AGÊNCIAS: MADEIRA

AÇORES

S. TOMÉ E PRÍNCIPE

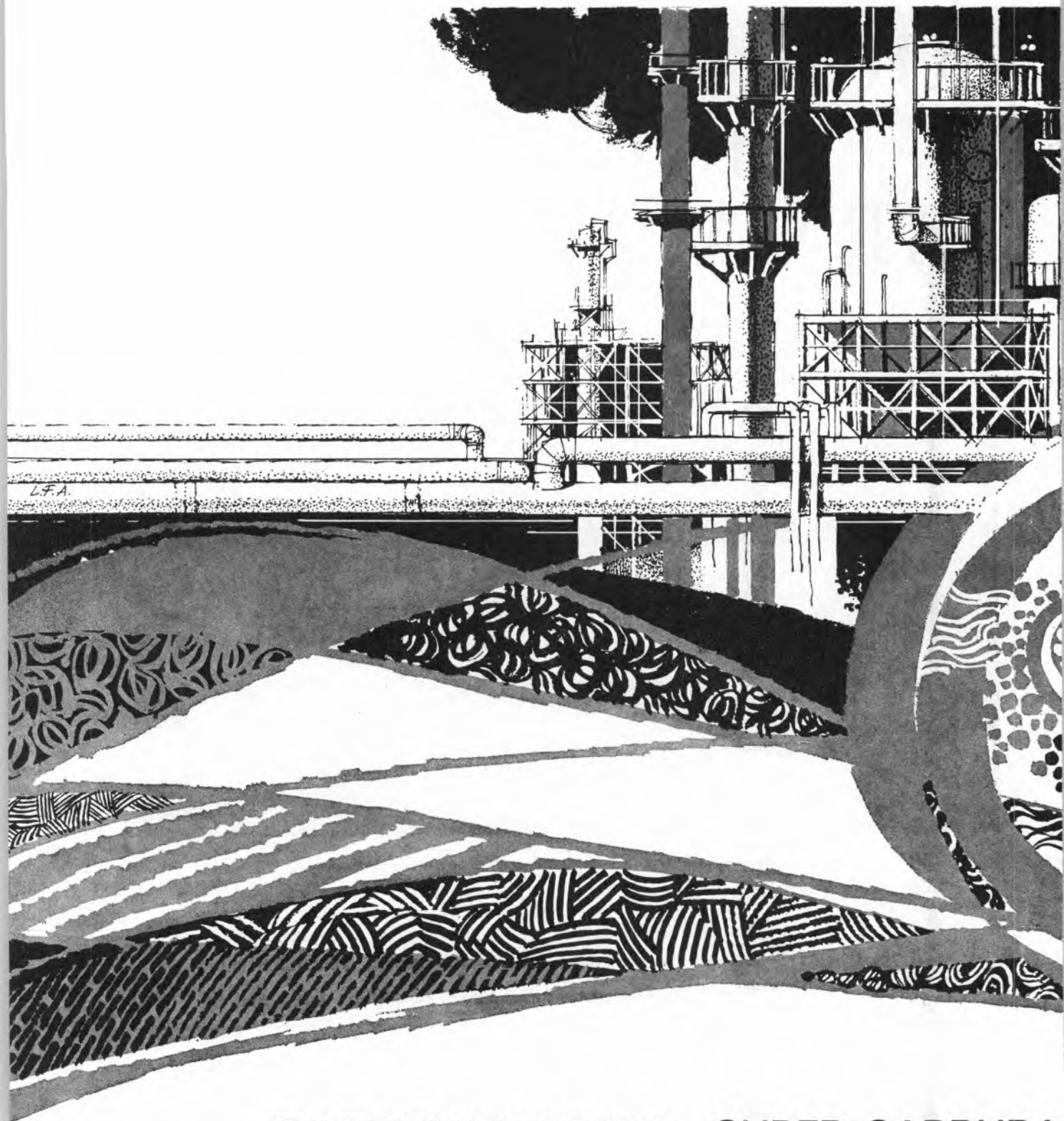
GUINÉ

CABO VERDE

ANGOLA

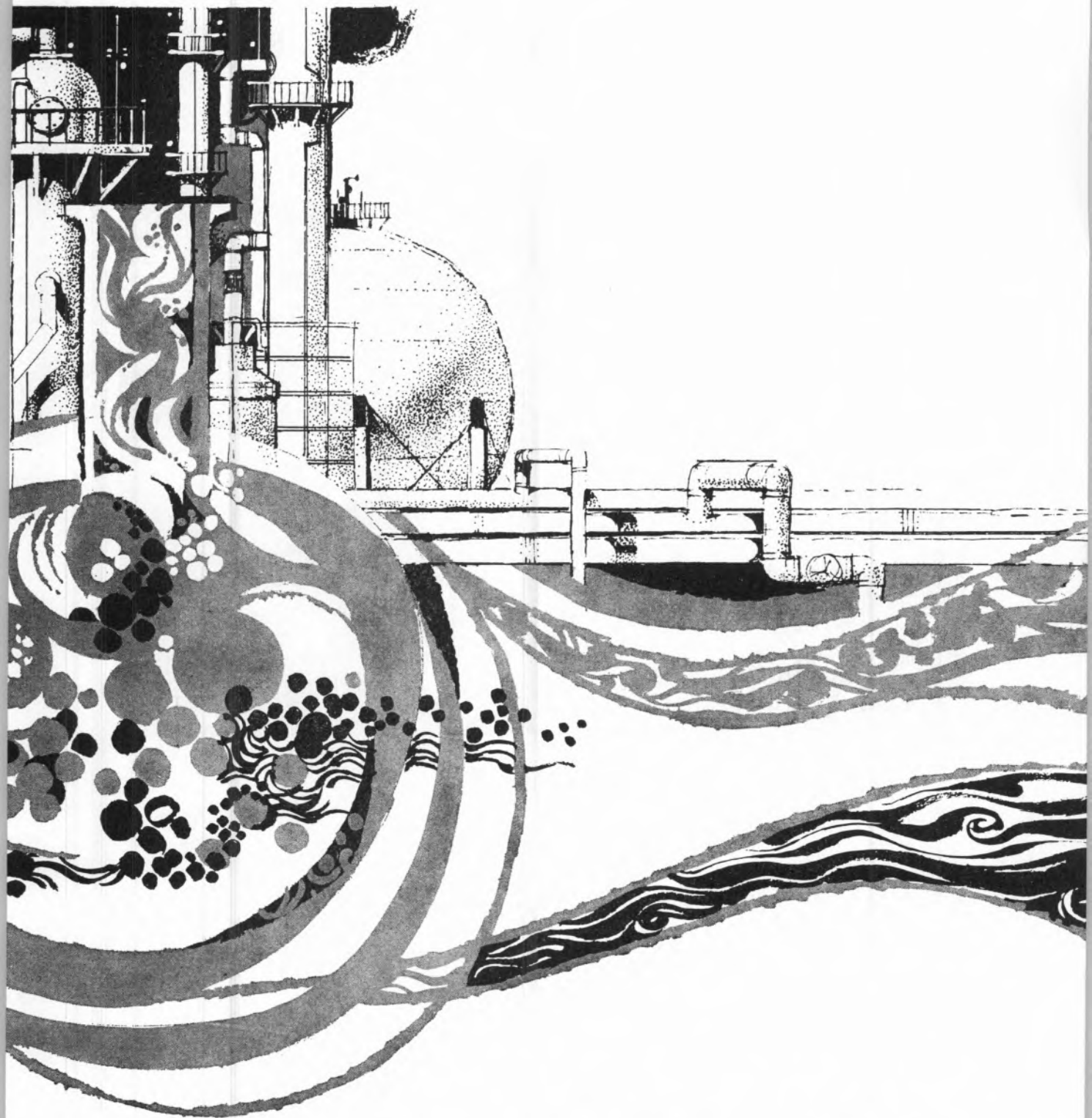
MOÇAMBIQUE

MACAU



GASOLINA NORMAL SUPER CARBURA  
PETRÓLEO PARA MOTORES FUEL-OIL ASFALT  
METANO ETANO BUTANO (GAZCIDLA





TE GASÓLEO JET-FUEL  
ENXOFRE WHITE-SPIRIT  
PROPANO (PROPACIDLA)

**SACOR**

# "AMONIACO PORTUGUÊS", S.A.R.L.

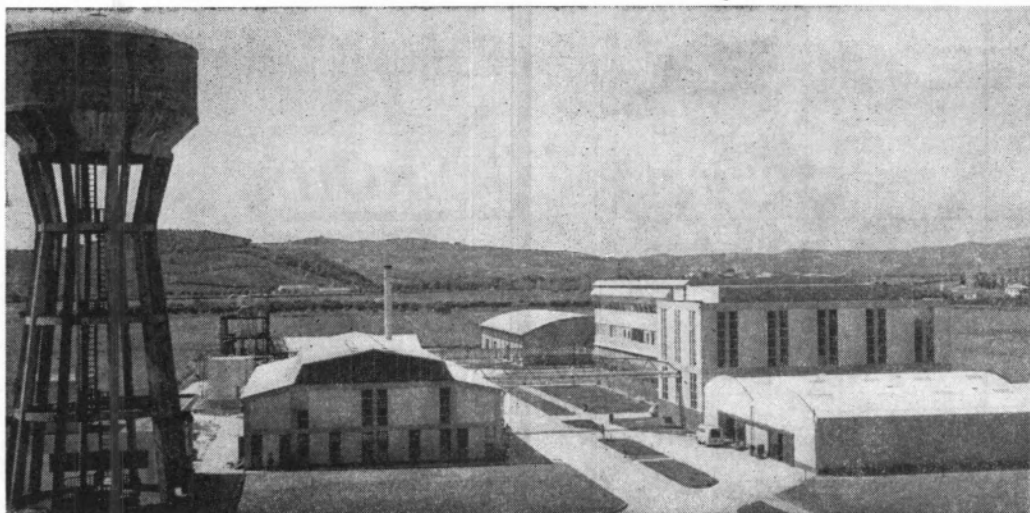


Estas são as instalações fabris de «AMONIACO PORTUGUES», SARL., em Estarreja, onde desde Fevereiro de 1952 até ao fim de Junho de 1968 se produziram cerca de 1 250 000 toneladas de

## SULFATO DE AMÓNIO

*O adubo azotado que a Lavoura experimentou no passado e utiliza no presente, com a confiança saída da experiência feita.*

Além do benefício resultante para a Economia Nacional de terem ficado em Portugal divisas que antes eram drenadas para o estrangeiro, acresce que mais de 170 000 toneladas do consagrado fertilizante azotado foram exportadas, nomeadamente para Espanha, Vietnam, Chipre, Inglaterra, Zâmbia, Marrocos, Líbano, Jordânia, Turquia, Iraque, Síria e Irlanda, com a conseqüente entrada dos correspondentes cambiais.



**COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS, S.A.R.L.**

**Fabrico de Antibióticos  
(Matéria-Prima)**

**Produção de Especialidades Farmacêuticas**

**Fornecimento de Sub-Produtos para  
Alimentação Animal**

**INTEGRADA NO GRUPO FARMACÊUTICO  
ATRAL-CIPAN**

**FÁBRICA — CARREGADO (ESTAÇÃO) — TEL. 9 11 20/1**

**ESCRITÓRIOS — ESTRADA DE BENFICA, 709, 2.º — LISBOA 4 — TEL. PPC 70 01 81**

**END. TELEG. — CIPAN**

**DREW  
CHEMICAL  
CORPORATION**

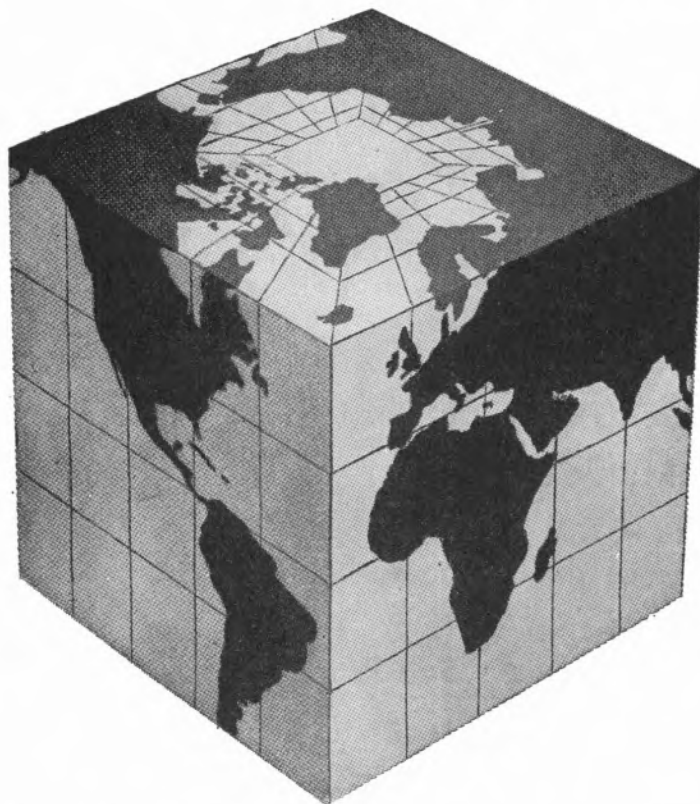


OS PRODUTOS QUÍMICOS

**AMEROID®**

SÃO ESPECIALMENTE CONCEBIDOS PARA AS SEGUINTE  
APLICAÇÕES:

- TRATAMENTO DE ÁGUAS
- TRATAMENTO DE COMBUSTÍVEIS
- MANUTENÇÃO DE EQUIPAMENTO



OS PRODUTOS

AMEROID

ESTÃO EM

TODOS OS

CANTOS

DO MUNDO

Representado em Portugal e Províncias Ultramarinas por:

**TERMO-TÉCNICA, LDA.**

Largo de S. Julião, 12, 2.º-Dt.º — Telef. 32 77 66, 3 50 70, 3 52 50 — LISBOA-2

Agente no Norte

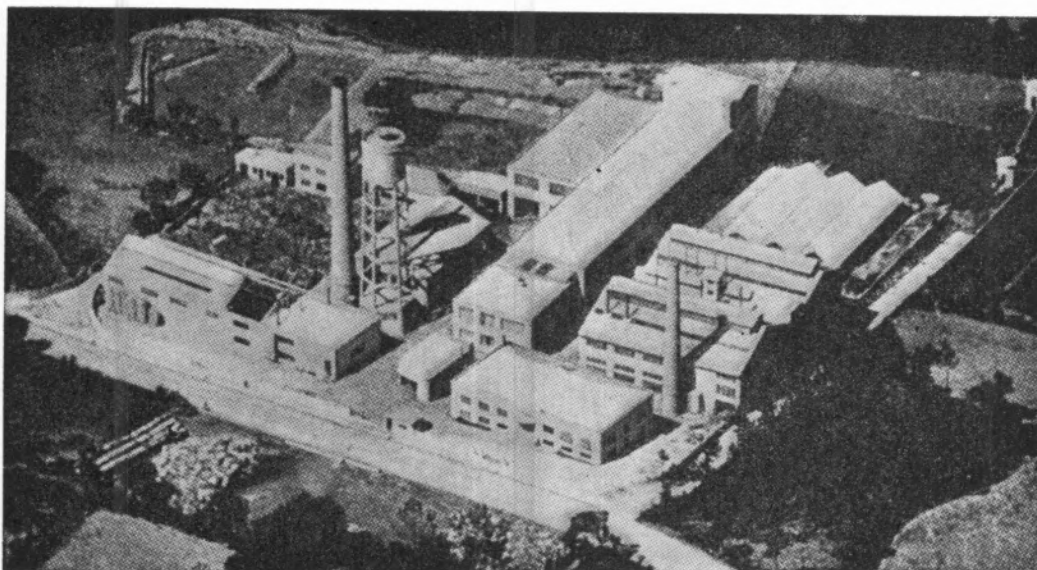
**ARNALDO NASCIMENTO**

Rua Faria Guimarães, 74-78 — Telef. 490404 — PORTO

AJAX  
AMSTERDAM  
ANTWERP  
ARUBA  
ASHTABULA  
AUGUSTA  
BALBOA  
BALTIMORE  
BARCELONA  
BEAUMONT  
BILBOA  
BOMBAY  
BORDEAUX  
BOSTON  
BREMEN  
BROWNSVILLE  
BUENOS AIRES  
BUFFALO  
CADIZ  
CALCUTTA  
CAPETOWN  
CEUTA  
CHARLESTON  
CHICAGO  
CLEVELAND  
COLON  
CORPUS CHRISTI  
CRISTOBAL  
CURACAO  
DETROIT  
DULUTH SUPERIOR  
DUNKIRK  
DURBAN  
EMDEN  
FT. LAUDERDALE  
FLUSHING  
FREMANTLE  
GALVESTON  
GENOA  
GHENT  
GOTEBORG  
HALIFAX  
HAMBURG  
HONG KONG  
HOUSTON  
IMMINGHAM  
JACKSONVILLE  
KIEL CANAL  
KITAKYUSHUSHI  
KOBE  
LAS PALMAS  
LE HAVRE  
LISBOA  
LIVERPOOL  
LONDON  
LOS ANGELES  
MARSEILLE  
MELBOURNE  
MIAMI  
MOBILE  
MONTEVIDEO  
MONTREAL  
NAGASAKI  
NANTES  
NAPLES  
NEWCASTLE  
NEW ORLEANS  
NEW YORK  
NORFOLK  
OSAKA  
OSLO  
PAINSVILLE  
PALERMO  
PHILADELPHIA  
PIRAEUS  
PORT COLBORNE  
PORT DE BOUC  
PORT SAID  
PORTLAND, ME.  
PORTLAND, ORE.  
QUEBEC CITY  
RIJEKA  
RIO DE JANEIRO  
ROTTERDAM  
ROUEN  
SAN FRANCISCO  
SAN PEDRO  
SAO PAULO  
SAVANNAH  
SEATTLE  
SINGAPORE  
SOUTHAMPTON  
ST. JOHN N.B.  
SWANSEA  
SYDNEY  
TAMPA  
TARANTO  
TENERIFFE  
TOLEDO  
TORONTO  
TRIESTE  
VALLETTA  
VENICE  
WEST VANCOUVER  
WILHELMSHAVEN  
YOKOHAMA

**ASSISTÊNCIA TÉCNICA COM PESSOAL ESPECIALIZADO**



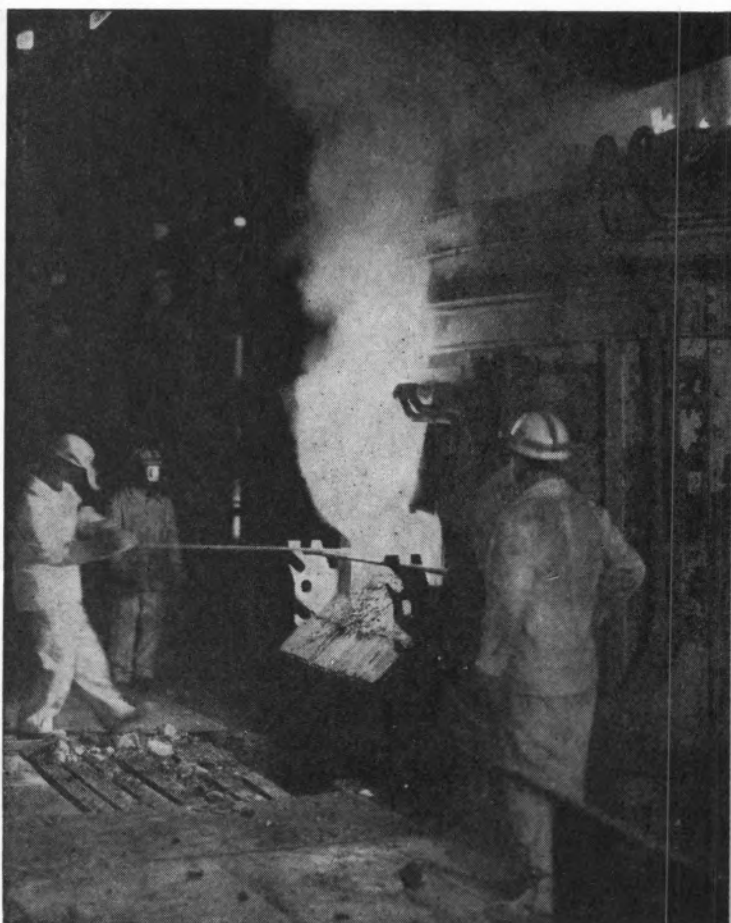
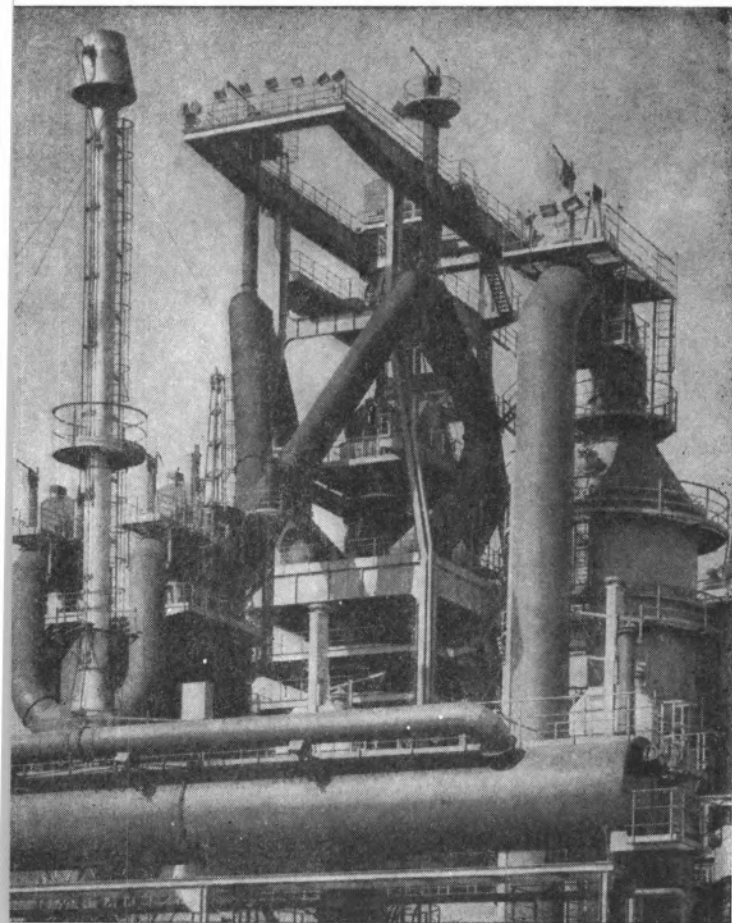


## INDUSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

Ponte de Moreira / Moreira da Maia / Portugal



Produtos Químicos Diversos  
Corantes de Anilina  
Preto Sulfuroso  
Produtos Auxiliares para  
a Indústria Têxtil e de Curtumes  
D. D. T. e Insecticidas à base de D. D. T.  
Raticidas  
Pigmentos para Curtumes  
Hipo-sulfito de Sódio  
Nigrosina  
Ácido Túngstico e seus Sais



**aço português  
produtos siderúrgicos**

# **SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L.**

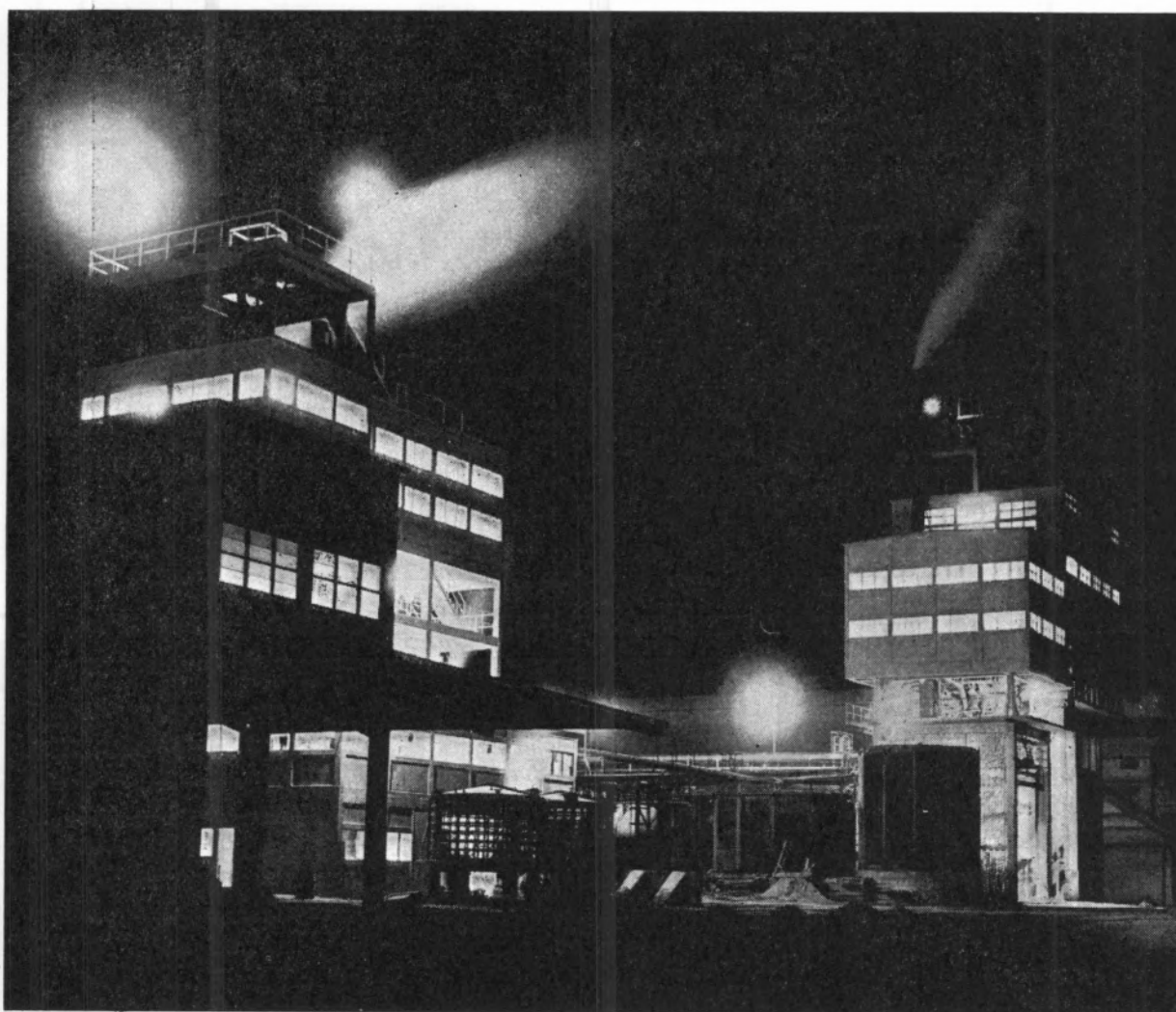
**RUA BRAAMCAMP 7 LISBOA**





# "SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO  
AO SERVIÇO DA  
LAVOURA NACIONAL



# CHUMBO electrolítico

## *na construção civil:*

fabrico de tubagens para água,  
esgotos, gases, líquidos corrosivos •  
construção de tubos de queda,  
algerozes, tanques, etc •

## *na indústria química:*

fabricação de pigmentos,  
tais como zarcão e a olvaiade •  
fabricação de insecticidas  
e de compostos à base de chumbo, etc •

## *na indústria eléctrica:*

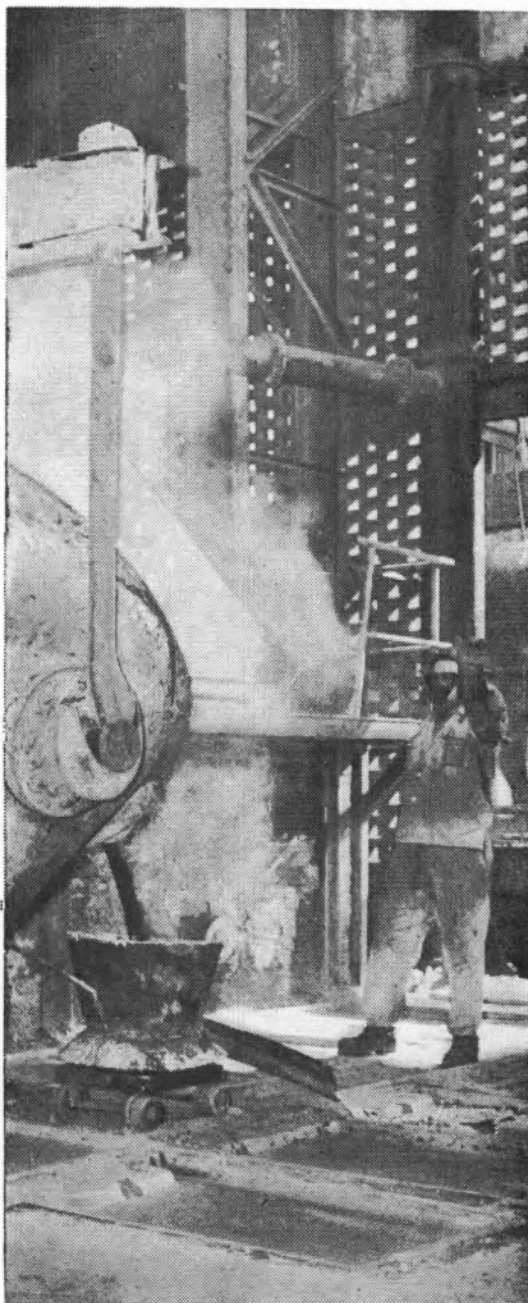
revestimento de cabos  
condutores de electricidade •  
fabrico de acumuladores •

## *na indústria metalúrgica:*

fabrico de numerosas ligas metálicas,  
tais como, as de estanho (para soldadura),  
as de antimónio (para caracteres de imprensa)  
as de bismuto (de baixo ponto de fusão), etc •

## *na indústria nuclear:*

protecção contra radiações •



SPP -

## FABRICAMOS

produtos de  
qualidade,  
obedecendo  
a especificações  
bem definidas



## UTILIZAMOS

meios de  
entrega  
eficientes;  
embalagens  
apropriadas,  
satisfazendo  
ensaios de controle

## OFERECEMOS

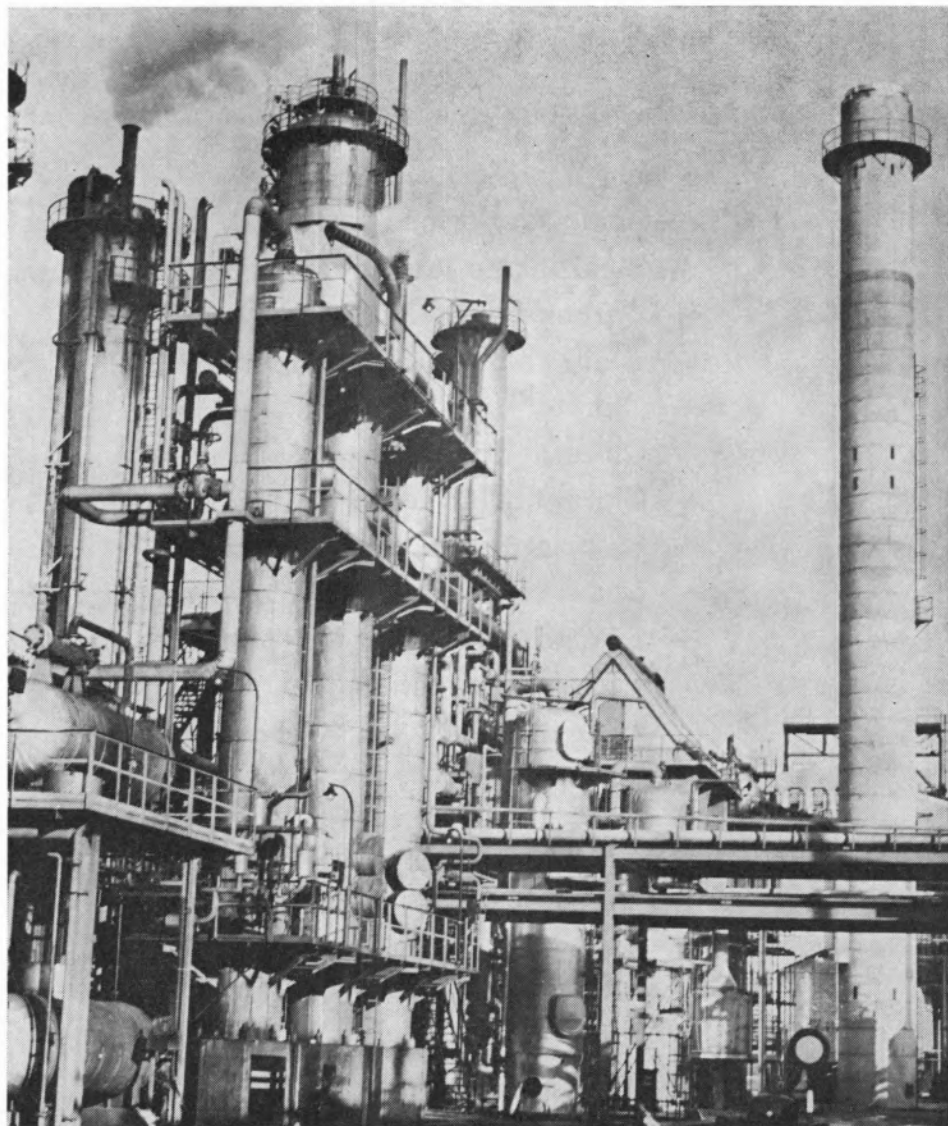
assistência técnica  
para a realização  
mais conveniente  
da entrega,  
armazenagem  
e utilização  
dos produtos



# SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA, S.A.R.L.

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Convertidores de CO  
e coluna de absorção*

produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GÁS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE.

matérias-primas: AR ATMOSFÉRICO. PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR.

**UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA**

Produtos da **SODA PÓVOA** S.A.R.L.

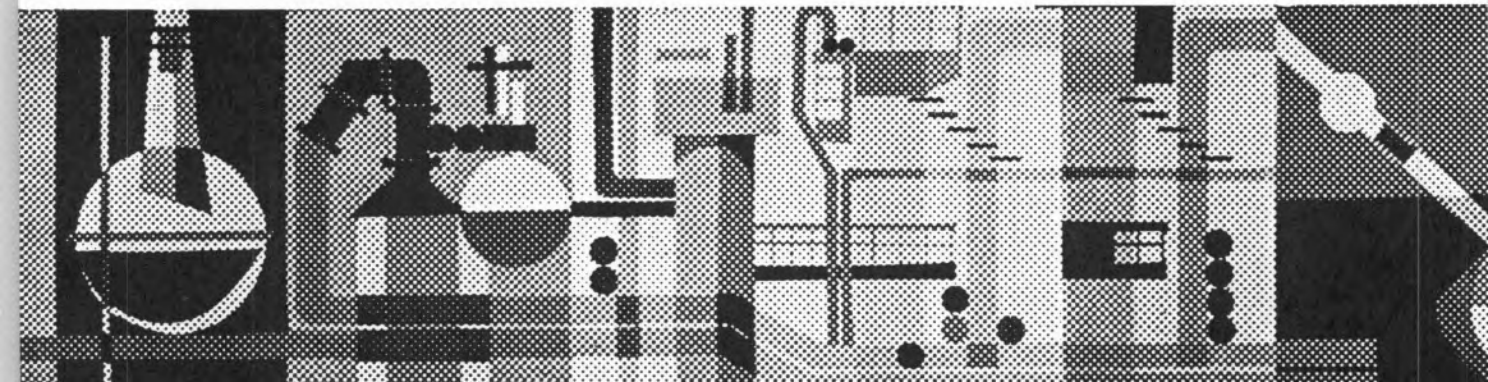
**FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»**

TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DAS SUAS FÁBRICAS

- Ácido clorídrico, comercial, puro e «pro-análise»
- Bicarbonato de sódio, refinado e farmacêutico
- Carbonato de sódio, em pó
- Carbonato de sódio denso
- Clorato de sódio
- Cloreto de cal
- Cloro líquido
- Hipoclorito de sódio
- Soda cáustica em bloco, em palhetas e em lixívia
- Silicato de sódio, em pedra e em solução
- Tricloreto de etileno

SEDE E FÁBRICAS:  
PÓVOA DE SANTA IRIA  
TEL. 05 90 09

ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:  
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA  
TEL. 53 51 31



# REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da  
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA  
em continuação da  
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA  
fundada por  
Ferreira da Silva

---

<i>Director</i>	A. HERCULANO DE CARVALHO
<i>Editor</i>	C. M. PULIDO
<i>Comissão redactorial</i>	F. CARVALHO BARREIRA RENATO DA SILVA LEAL J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA M. INÊS VALENTE SOARES VASCO TEIXEIRA JORGE VEIGA
<i>Delegado em Lourenço Marques</i>	V. PEREIRA CRESPO
<i>Delegado em Luanda</i>	M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO
<i>Subsidiada pelas seguintes empresas</i>	SACOR SODA PÓVOA COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE SAPEC COMPANHIA UNIÃO FABRIL INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA. NITRATOS DE PORTUGAL SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA SIDERURGIA NACIONAL AMONÍACO PORTUGUÊS COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS FIRESTONE PORTUGUESA INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA. SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA

---

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

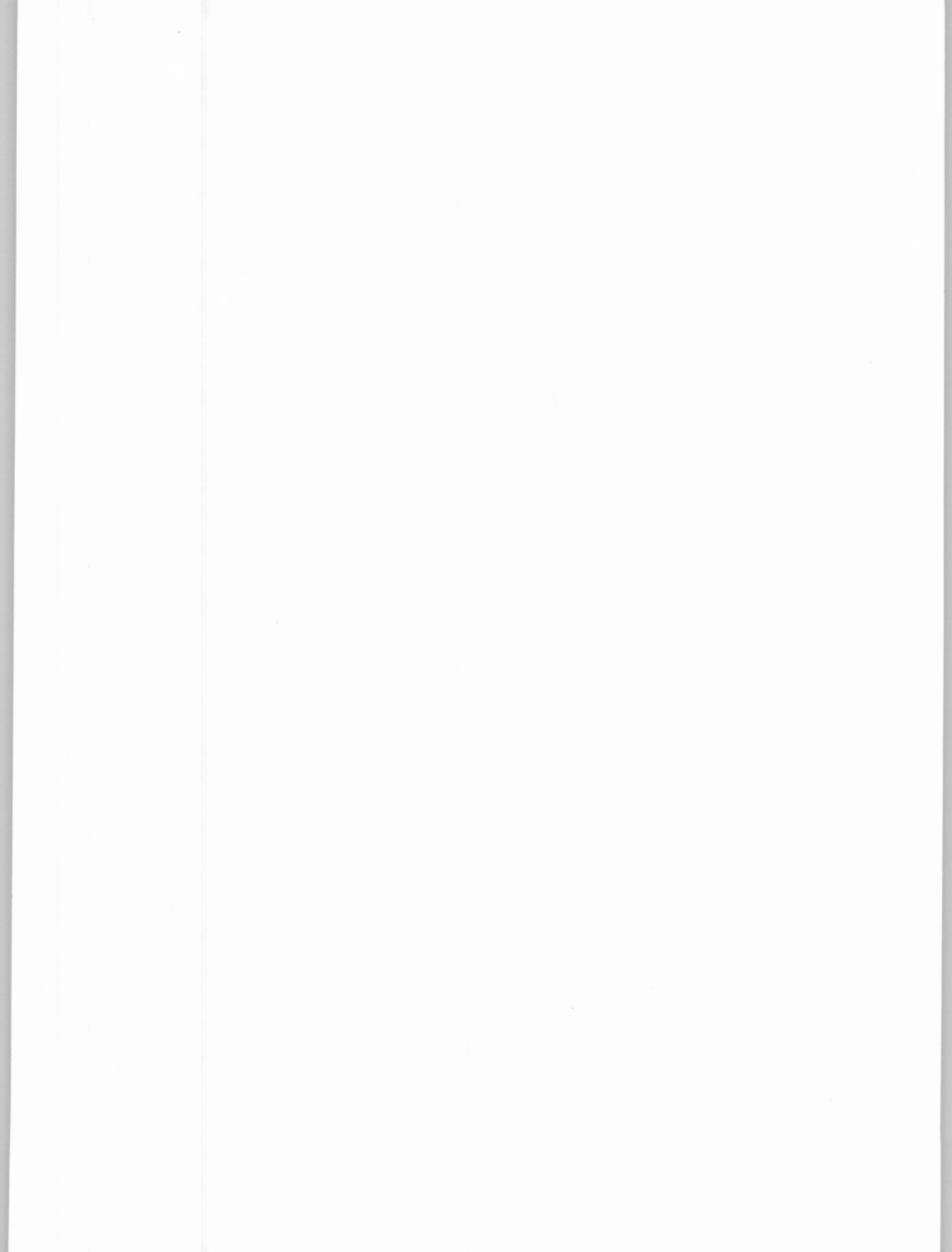
---

<i>Redacção e administração</i>	Faculdade de Ciências — Lisboa-2 (Tel. 67 68 69) e Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 76 06 30)
<i>Gravuras, composição e impressão</i>	Bertrand (Irmãos), Lda.
<i>Capa</i>	Luís Filipe de Abreu

---

Publicação trimestral. Número avulso: 35\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 120\$00;  
outros países: U.S. \$6.00

---





# résumés

CONDUCTANCE OF TETRA-ETHYLAMMONIUM PICRATE IN NITROBENZENE (LA CONDUCTIVITÉ DES SOLUTIONS DE PICRATE DE TETRA-ETHYLEAMMONIUM EN NITROBENZENE)

BARREIRA, F., SANTOS, M. Carmo

Rev. Port. Quím., 9, 193, (1968) (en anglais)

La conductivité des solutions de picrate de tétraéthyleammonium en nitrobenzène a été mesurée pour différentes concentrations et températures. On a essayé la validité des formules d'extrapolation ayant recours aux valeurs publiées des coefficients de température de la viscosité et de la constante diélectrique du nitrobenzène. Tous les formules fournissent des valeurs acceptables pour l'enthalpie d'activation. Les valeurs de  $\Delta^\circ$  ont des petites différences mais l'enthalpie d'activation est la même pour tous.

NONRADIATIVE ENERGY TRANSFER FROM BENZENE TO 2,5-DIPHENYLOXAZOLE AND 2,2'-p-PHENYLENE-bis-(5-PHENYLOXAZOLE) (TRANSFERT D'ENERGIE NONRADIATIVE ENTRE LE BENZENE ET LE 2,5-DIPHÉNYLOXAZOLE ET 2,2'-p-PHENYLENE-bis-(5-PHENYLOXAZOLE))

CONTE, J. C., PEREIRA, V. R.

Rev. Port. Quím., 10, 200, (1958) (en anglais)

On détermine les constantes de Stern-Volmer pour le transfert d'énergie entre le benzène et le 2,5-diphényloxazole (PPO) et 2,2'-p-phényllène-bis-(5-phényloxazole) (POPOP) pour des solutions diluées et des solutions avec de l'oxygène dissous. On montre que le rendement du transfert est plus élevé pour des solutions de POPOP et on analyse l'importance de ce résultat. On détermine les concentrations moitiées pour les solutions du PPO en benzène.

Rev. Port. Quím., 10, (1968)

DETERMINAÇÃO POLAROGRAFICA DE CÁDMIO, CHUMBO, COBRE E ZINCO (DOSAGE POLAROGRAFIQUE DE CADMIUM, PLOMB, CUIVRE ET ZINC)

SILVA, M. Teresa Águas da, CRUZ, M. Joaquina Gabriel da

Rev. Port. Quím., 10, 206, (1968) (en portugais)

On a dosé le cadmium, plomb, cuivre et zinc dans des produits alimentaires par polarographie conventionnelle et oscillographique. Les électrolytes-base les plus convenables pour ces méthodes sont l'acetate de sodium et la pyridine en milieu chlorhydrique. Calcium, magnesium, baryum, strontium, phosphates, manganèse, nickel, cobalt et étain ne produisent pas d'interférence dans les concentrations inférieures à 50 fois celle de l'élément à déterminer. Le limite de dosage de chaque élément est de 0,2 p.p.m. pour 5 g de produit alimentaire.

THE TURBULENT AXISYMMETRIC WALL JET (ETUDE D'UN JET TURBULENT DIRIGE TANGENTIELLEMENT A UNE PAROI AXI-SYMETRIQUE)

TELES, J. C. M. Galvão

Rev. Port. Quím., 10, 219 (1968) (en anglais)

Ce travail décrit l'investigation d'un jet, froid ou chauffé, dirigé tangentiellement à une paroi axi-symétrique. Une méthode de calcul est développée pour prévoir, à partir des conditions dans la buse, l'épaisseur du jet, la vitesse maximale et le rendement adiabatique. On étudie l'effet du nombre de Reynolds et de la température dans la buse sur les quantités hydrodynamiques et on examine la validité d'une «Loi des parois» et d'une «Loi déficitaire». On ne rencontre pas d'affinité dans les profils de température et on présente l'effet de la température et de la forme du profil de température dans la buse sur le rendement adiabatique.

# abstracts

## CONDUCTANCE OF TETRA-ETHYLAMMONIUM PICRATE IN NITROBENZENE

BARREIRA, F., SANTOS, M. Carmo

*Rev. Port. Quím.*, **9**, 193, (1968)

(in English)

*The conductance of tetra-ethylammonium picrate in anhydrous nitrobenzene has been measured over a range of concentrations and temperatures. The relative merits of various extrapolation formulae are examined using published data for the temperature-dependence of the viscosity and permittivity of nitrobenzene. All the used extrapolation formulae lead to satisfactory values for the enthalpy of activation. There is some discrepancy amongst the values for  $\Delta$  but all lead to identical values for the enthalpy of activation for conductance.*

## NONRADIATIVE ENERGY TRANSFER FROM BENZENE TO 2,5-DIPHENYLOXAZOLE AND 2,2'-p-PHENYLENE-bis-(5-PHENYLOXAZOLE)

CONTE, J. C., PEREIRA, V. R.

*Rev. Port. Quím.*, **10** 200, (1968)

(in English)

*Stern-Volmer constante for the nonradiative energy transfer from benzene to 2,5-diphenyloxazole (PPO) and 2,2'-p-phenylene-bis-(5-phenyloxazole) (POPOP) when benzene is excited by u.v. radiation are determined for both deoxygenated and air-equilibrated solutions. It is found that the transfer efficiency is greater with POPOP solutions and the significance of this fact is discussed. The half value concentrations for monomer-excimer equilibrium of POP solutions in benzene are also given.*

## DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DE CÁDMIO, CHUMBO, COBRE E ZINCO (POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF CADMIUM, LEAD, COPPER AND ZINC)

SILVA, M. Teresa Águas da, CRUZ, M. Joaquina Gabriel da

*Rev. Port. Quím.*, **10**, 206, (1968)

(in Portuguese)

*Methods are described for cadmium, lead, copper and zinc determination in foods by normal and cathode ray polarography. Sodium acetate and pyridine chloride are the two suitable supporting electrolytes for these determinations. Calcium, magnesium, barium, strontium, phosphate, manganese, nickel, cobalt and tin do not interfere at concentrations below fifty fold the copper, lead, cadmium and zinc ones. The methods give limits of detection of 0,2 p.p.m. for each element with 5 g food sample.*

## THE TURBULENT AXISYMMETRIC WALL JET

TELES, J. C. M. Galvão

*Rev. Port. Quím.*, **10**, 219 (1968)

(in English)

*An investigation on an axisymmetric wall jet with and without a temperature difference is described. A calculation procedure is devised and described to predict the rate growth, maximum velocity decay and adiabatic wall effectiveness based on a knowledge of the conditions at the slot. The effect of slot Reynolds number and temperature on the hydrodynamic quantities is investigated and the validity of the law of the wall and of a defect law is discussed. The experimental temperature profiles are shown to be non-similar and the effect of the value of the slot temperature and of the shape of the slot temperature profile on the adiabatic wall effectiveness are shown.*

**EQUIPAMENTO DE VACUO**

Bombas rotativas, difusoras, de adsorção e de «getter», Criobombas.

Instrumentos de medida de vácuo, mecânicos, de mercúrio e electrónicos. Vacuostatos, Doseadores.

Válvulas, acessórios de tubagem, recipientes, campânulas, passadores de corrente, buçins, rótulas, juntas, óleos e massas para vácuo. (Deste tipo de equipamento, mantemos um «stock» que nos permite entregas imediatas e assistência técnica).

**APARELHOS**

Recipientes, permutadores de calor, válvulas e outra aparelhagem em tântalo, titânio e zircónio para líquidos agressivos.

**ANÁLISES — CONTROLE**

Aparelhos para análises de gases em metais por processo cromatográfico.

Diversos tipos de espectrômetros de massa para análises de pressões parciais na investigação e também no controle de reacções por observação contínua de uma zona de espectro. Aparelhos para medida de superfície em corpos porosos.

Aparelhos para detecção de fugas em sistemas de pressão e vácuo.

**LIOFILIZAÇÃO — SECAGEM**

Alguns exemplos de produtos liofilizados: Preparações de histologia, histoquímicas e de culturas para microscopia electrónica, micro-radiografia e auto-radiografia.

Culturas bacterianas, meios de cultura, vírus, antitoxinas, fermentos, anticorpos, vacinas, hormonas, vitaminas, antibióticos, extractos hepáticos, tecidos de transplantações (artérias, ossos, tecidos nervosos e do sistema visual, pele), plasma sanguíneo, preparações de grupos sanguíneos, leite materno, soros, preparações albuminosas.

Café, chá, lacticíneos diversos, culturas para fabricação de Yogurt, sopas em pó e produtos dietéticos e infantis, camarões e outros produtos da pesca, frutas, sumos, aromatizantes, legumes.

Pigmentos de grão muito fino, compostos sensíveis (explosivos), assim como substâncias muito porosas.

Além de instalações de liofilização, a nossa representada fornece, evidentemente, instalações para secagem sob vácuo (ou só os grupos de bombagem), amplamente utilizadas na indústria química, farmacêutica, de produtos alimentares e de plásticos.

**METALURGIA**

Todas as aplicações de técnicas de alto vácuo e de atmosferas inertes na metalurgia, nomeadamente:

Desgasificação de aços segundo diversos processos (na colher, durante o vazamento, em câmara separada).

Fornos de arco de fusão com eléctrodo permanente ou consumível.

Fornos de indução para fusão, sinterização e tratamentos térmicos.

Vazamento sob vácuo para peças de precisão. (Joalheria, Bijuteria, pás de turbinas, etc.). Refinação de metais (cobre, zinco, chumbo, metais raros).

Fornos com aquecimento por resistências para fusão, sinterização, recozimentos brilhantes, soldaduras e para as mais altas temperaturas.

Fornos de bombardeamento electrónico para fusão, refinação em zona, soldadura, etc.

Máquinas para soldadura profunda, sistema Heraeus-Hamilton (sob vácuo, atmosfera inerte ou ambiente) para solução dos mais difíceis problemas de soldadura e grandes séries.

**DESTILAÇÃO — SUBLIMAÇÃO**

Instalações laboratoriais e industriais para destilação de substâncias sensíveis a altas temperaturas, por exemplo para: Produção de concentrados de monoglicerina.

Separação dos ácidos gordos existentes em óleos e ceras vegetais.

Destilação de produtos farmacêuticos finais ou intermédios, como por exemplo vitaminas A, D e E ou aminas e amidas, hormonas, óleos de café.

Destilação de alcoóis superiores, ésteres, lanolina, ácidos gordos e seus derivados, Tall-oil.

Produção de óleos essenciais e de sesquiterpenos, assim como de concentrados de piretro.

Destilação de inibidores de oxidações, silicões, hidrocarbonetos halogenados, corantes, óleos secantes, desendurecedores, óleos de impregnação e vernizes.

Desgasificação e destilação de diversos produtos da indústria de plásticos, como sejam, por exemplo ésteres dos ácidos adípico, ftálico e sebáceo. Ésteres do álcool alílico e peróxidos orgânicos.

Instalações de sublimação para purificação de produtos de alto ponto de fusão, como exemplo o ácido salicílico, antroquinona, benzantrona.

**DESGASIFICAÇÃO — DOSAGEM — IMPREGNAÇÃO — VAZAMENTO — METALIZAÇÃO**

Equipamento para enchimento de unidades frigoríficas, sistemas hidráulicos, instrumentos, tubos electrónicos.

Equipamento para fabrico de peças em resinas sintéticas, transformadores, condensadores, semicondutores, vidros reflectores de calor, metalização de peças de óptica, materiais de embalagem e revestimento, circuitos eléctricos de camada fina e circuitos integrados.

Cadmiagem de parafusos e outras peças pequenas. Metalização de acessórios em plástico ou metálicos para a indústria de automóveis, brinquedos, bijuterias, escalas, letreiros para aparelhos electrodomésticos, etc.

**CRIOTÉCNICA — ULTRA VÁCUO**

Investigação no campo das baixas temperaturas.

Válvulas e acessórios de tubagem metálicos gases liquefeitos.

Equipamento para recuperação de hélio.

Postos de bombagem e aparelhagem de medida para ultra vácuo.

Simuladores espaciais.

Instalações para física dos plasmas.

Válvulas e aparelhagem para manuseamento de para desgasificação a altas temperaturas.

**ENERGIA NUCLEAR**

Instalações de preparação, alimentação e regulação de combustíveis para reactores, sistemas de eliminação de materiais radioactivos, aceleradores de particulas, caixas de luvas, manipuladores, câmaras de radiações, câmaras de hidrogénio líquido (ou outros produtos) para estudo de particulas, recipientes e aparelhagem em ligas de Zircónio e outros materiais.

Projectos de Institutos ou Departamentos de Investigação.

ROSSIO, 3, 3.º

L I S B O A - 2

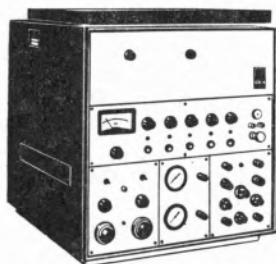
**SOCIEDADE ZICKERMANN**

S. A. R. L.

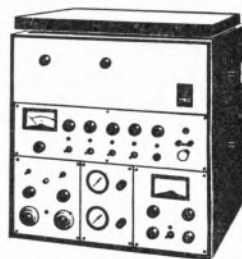


# varian aerograph

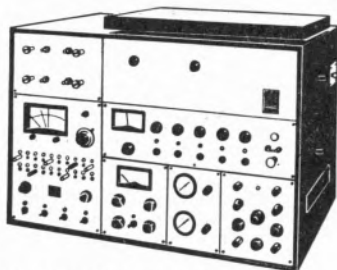
## NOVA LINHA DE CROMATÓGRAFOS



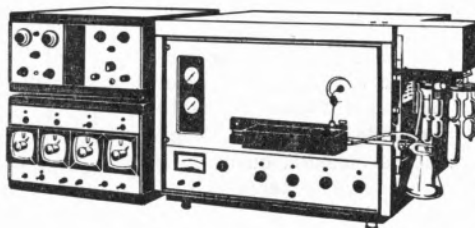
**MODULINE SÉRIE 1740**



**MODULINE SÉRIE 1720**



**MODULINE SÉRIE 1800**



**SÉRIE PREPARATIVA**

OS CROMATÓGRAFOS VARIAN AEROGRAPH DISTINGUEM-SE PELA SUA NOTÁVEL VERSATIBILIDADE, CONSTRUÇÃO ROBUSTA E PRÁTICA, MANEJO FÁCIL E ELEVADA PRECISÃO. ASSISTÊNCIA TÉCNICA COMPLETA PARA A RESOLUÇÃO DE TODOS OS PROBLEMAS. PEÇA-NOS CATÁLOGOS.



## varian aerograph /

especialistas em cromatógrafos  
de fase gasosa e acessórios

representantes para Portugal

**EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.ª, L.ª DA**

PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137-145 - TELEF. P. P. C. A. 20254  
LISBOA — RUA ANTERO DE QUENTAL, 17-1.º — TELEFS. 553366 E 535038



**PROTECÇÃO TOTAL  
DAS SUAS CULTURAS,  
COM PESTICIDAS**



**OS ADUBOS DAS  
BOAS COLHEITAS**

**NITRATOS DE PORTUGAL**

**CAMINHO CERTO  
DO BOM  
AGRICULTOR**

# Firestone

apresenta  
um pneu  
sensacional!

## *SPORT 200*

### NOVO *Radial*

FABRICADO EM ALCOCHETE



- \* MAGNÍFICA "PERFORMANCE"  
EM ALTAS VELOCIDADES
- \* EXCEPCIONAL DURAÇÃO

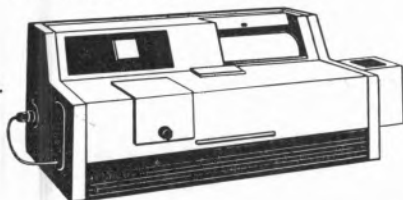
**DESCUBRA UM NOVO PRAZER DE CONDUZIR**

# INSTRUMENTOS ANALÍTICOS

## precisos, robustos e económicos

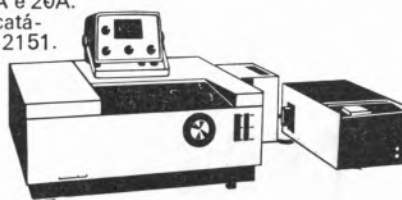
### Espectrofotómetro Spectronic 505

A melhor aquisição em espectrofotómetros registadores automáticos; de feixe-duplo, dupla rede de difracção. Banda espectral estreita e constante —5A e 50A. Velocidade de registo variável. Gráfico de grandes dimensões. Peça o catálogo 33-2009.



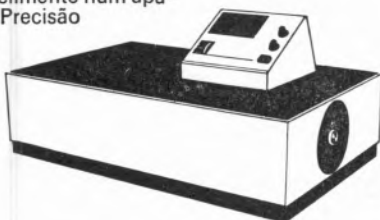
### Espectrofotómetro "Precision"

Aparelho de grande precisão e reproductibilidade; escala de leitura directa, manejo extremamente fácil e rápido. Grande compartimento porta-amostra. Banda constante —2A, 5A e 20A. Peça o catálogo 33-2151.



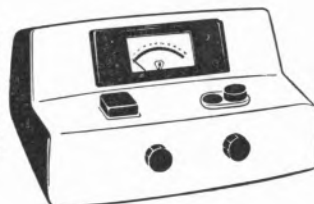
### Espectrofotómetro Spectronic 600

Dotado de três velocidades sincronizadas, este rápido e preciso espectrofotómetro de leitura directa, pode tornar-se facilmente num aparelho registador. Precisão de comprimento de onda e banda espectral constante—5A, em toda a gama. Peça o catálogo 33-2133.



### Colorímetro / Espectrofotómetro Spectronic 20

O aparelho no seu género de maior venda em todo o mundo. Notável pela estabilidade, precisão, robustez, fácil manejo e baixo custo. Peça o catálogo 33-266.



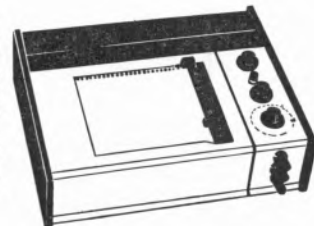
### Computador de concentrações II

Um meio rápido, simples, económico e totalmente automático de se obter leituras de concentração para qualquer solução obedecendo à lei de Beer. Funciona com qualquer espectrofotómetro Bausch & Lomb e pode ser adaptado a muitos outros instrumentos. Peça o catálogo 33-6008.



### Registadores V.O.M.

Registadores de gráfico contínuo que medem e registam volts, ohms e miliampères *directamente*. Três modelos com sensibilidades diferentes e um modelo log/linear. Peça o cat. 37-2194.



**BAUSCH & LOMB**



representantes para Portugal

**EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C<sup>A</sup>,L<sup>DA</sup>**

PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137-145 - TELEF. P.P.C.A. 20254

LISBOA — RUA ANTERO DE QUENTAL, 17-1<sup>º</sup> - TELEFS. 553366 E 535038

---

# MINAS E METALURGIA S. A. R. L.

*uma nova indústria nacional*

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

## **CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações**

produtos

**palbit**

*um sinónimo de alta qualidade*

---

BARRENAS ♦ BITS ♦ FERROS DE TORNO  
MATERIAL PARA MÁQUINAS FERRAMENTAS  
PASTILHAS ♦ FIEIRAS ♦ EBONITAGEM  
LIGAS COM FORTE TEOR DE TUNGSTÉNIO PARA CONTACTOS ELÉCTRICOS

---



# SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA, S. A. R. L.

Travessa da Espera, 3  
Telef. 3 35 51 (10 linhas)  
Lisboa

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



Novas Instalações Industriais na Portela da Ajuda, Estrada Nacional de Sintra

**Quase 2 séculos de trabalho e experiência  
ao serviço da medicina e da farmácia**  
Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

SUCURSAIS: **PORTO** — Rua de Santa Catarina, 589

**VISEU** — Rua Formosa, 111

**TORRES NOVAS** — R. Nova de Dentro, 17

**COIMBRA** — R. Ferreira Borges, 5, 2.º

**C. DA RAINHA** — R. Duarte Pacheco, 11

**C. BRANCO** — Av. Marechal Carmona

**ÉVORA** — Rua dos Infantes, 32-A, 1.º

**FARO** — Largo dos Mercados

**RÉGUA** — Largo dos Aviadores

AGÊNCIAS: **MADEIRA**

**AÇORES**

**S. TOMÉ E PRÍNCIPE**

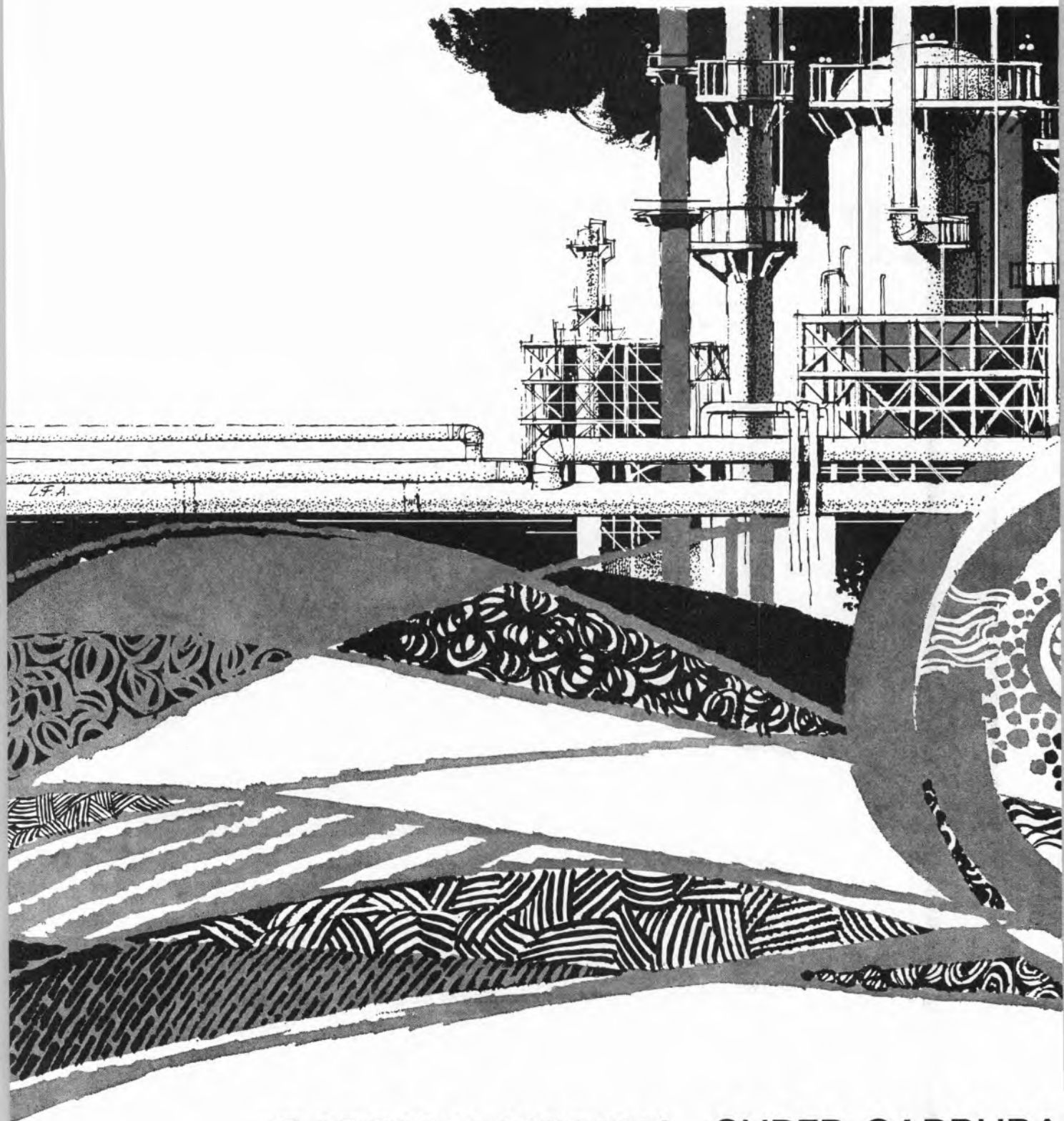
**GUINÉ**

**CABO VERDE**

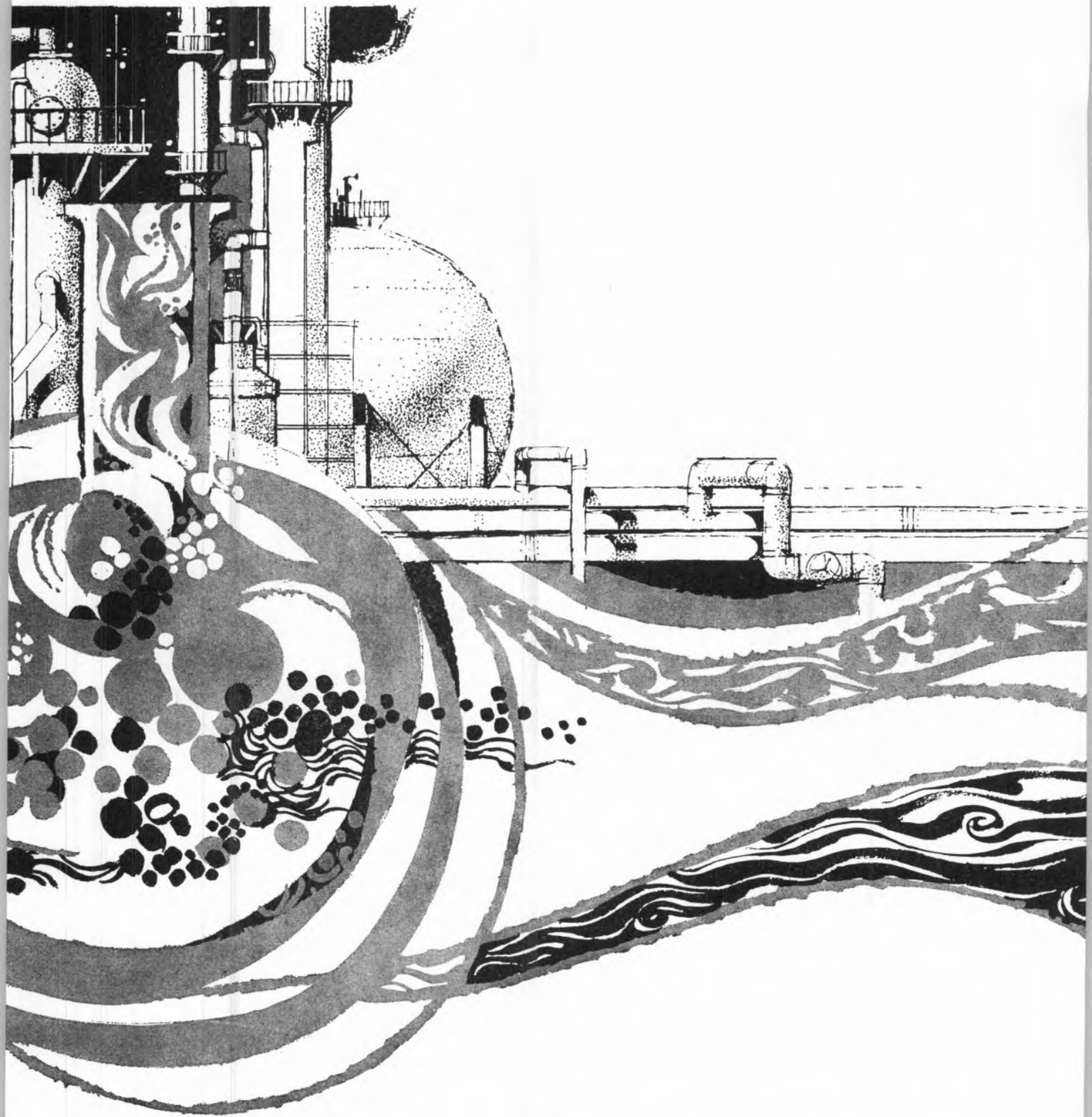
**ANGOLA**

**MOÇAMBIQUE**

**MACAU**



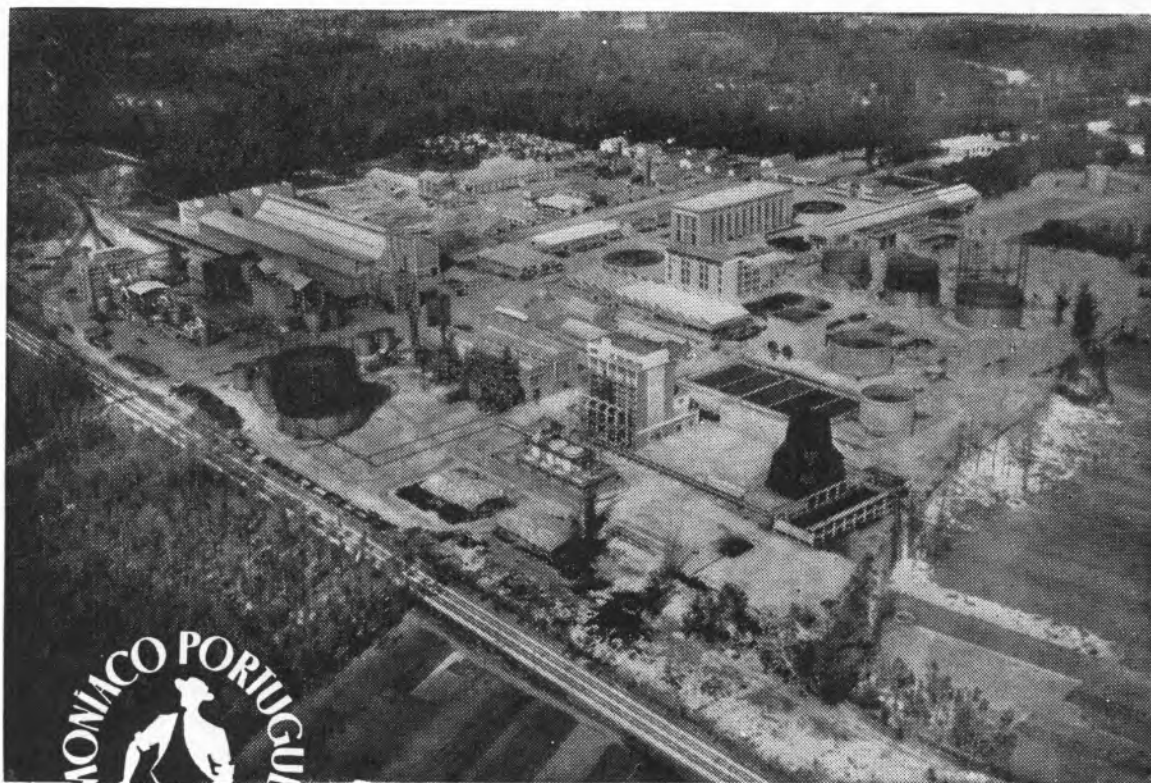
GASOLINA NORMAL SUPER CARBURA  
PETRÓLEO PARA MOTORES FUEL-OIL ASFALT  
METANO ETANO BUTANO (GAZCIDLA



TE GASÓLEO JET-FUEL  
ENXOFRE WHITE-SPIRIT  
PROPANO (PROPACIDLA)

**SACOR**

# “AMONIACO PORTUGUÊS”, S.A.R.L.



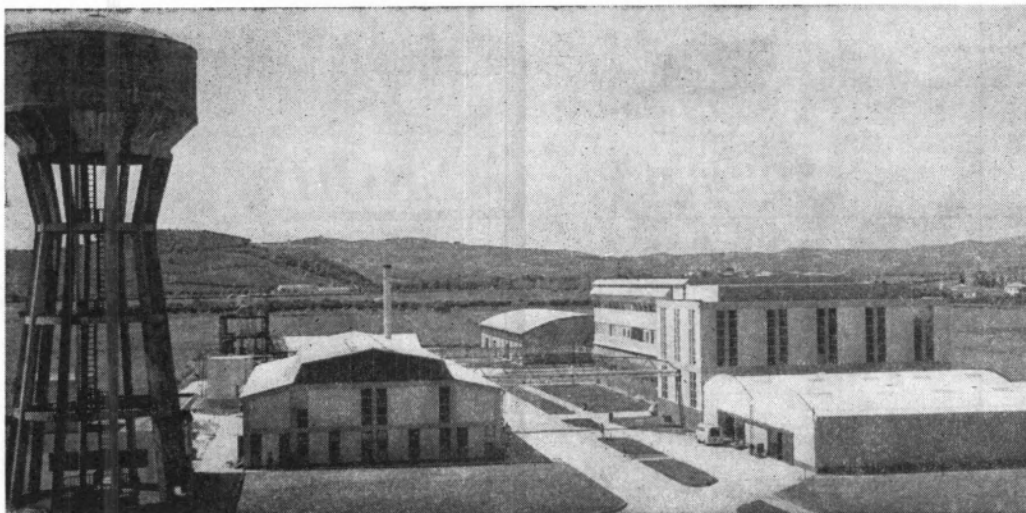
Estas são as instalações fabris de «AMONIACO PORTUGUÊS», SARL., em Estarreja, onde desde Fevereiro de 1952 até ao fim de Junho de 1968 se produziram cerca de 1 250 000 toneladas de

## SULFATO DE AMÓNIO

*O adubo azotado que a Lavoura experimentou no passado e utiliza no presente, com a confiança saída da experiência feita.*

Além do benefício resultante para a Economia Nacional de terem ficado em Portugal divisas que antes eram drenadas para o estrangeiro, acresce que mais de 170 000 toneladas do consagrado fertilizante azotado foram exportadas, nomeadamente para Espanha, Vietnam, Chipre, Inglaterra, Zâmbia, Marrocos, Líbano, Jordânia, Turquia, Iraque, Síria e Irlanda, com a conseqüente entrada dos correspondentes cambiais.





**COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS, S.A.R.L.**

**Fabrico de Antibióticos  
(Matéria-Prima)**

**Produção de Especialidades Farmacêuticas**

**Fornecimento de Sub-Produtos para  
Alimentação Animal**

**INTEGRADA NO GRUPO FARMACÊUTICO  
ATRAL-CIPAN**

**FÁBRICA — CARREGADO (ESTAÇÃO) — TEL. 9 11 20/1**

**ESCRITÓRIOS — ESTRADA DE BENFICA, 709, 2.º — LISBOA 4 — TEL. PPC 70 01 81**

**END. TELEG. — CIPAN**

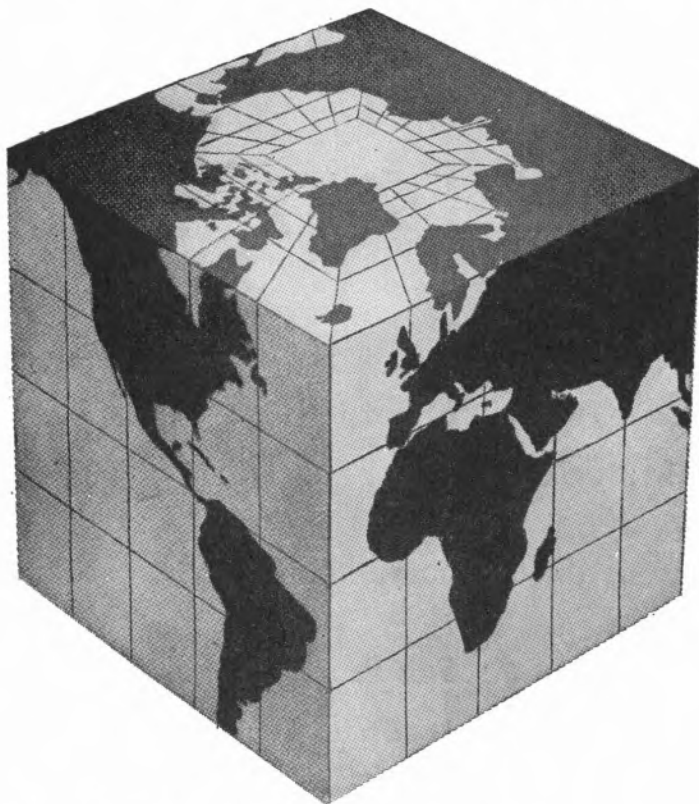


OS PRODUTOS QUÍMICOS

**AMEROID®**

SÃO ESPECIALMENTE CONCEBIDOS PARA AS SEGUINTE APLICAÇÕES:

- TRATAMENTO DE ÁGUAS
- TRATAMENTO DE COMBUSTÍVEIS
- MANUTENÇÃO DE EQUIPAMENTO



OS PRODUTOS  
AMEROID  
ESTÃO EM  
TODOS OS  
CANTOS  
DO MUNDO

- AJAX
- AMSTERDAM
- ANTWERP
- ARUBA
- ASHTABULA
- AUGUSTA
- BALBOA
- BALTIMORE
- BARCELONA
- BEAUMONT
- BILBOA
- BOMBAY
- BORDEAUX
- BOSTON
- BREMEN
- BROWNSVILLE
- BUENOS AIRES
- BUFFALO
- CADIZ
- CALCUTTA
- CAPETOWN
- CEUTA
- CHARLESTON
- CHICAGO
- CLEVELAND
- COLON
- CORPUS CHRISTI
- CRISTOBAL
- CURACAO
- DETROIT
- DULUTH SUPERIOR
- DUNKIRK
- DURBAN
- EMDEN
- FT. LAUDERDALE
- FLUSHING
- FREMANTLE
- GALVESTON
- GENOA
- GHENT
- GOTEBORG
- HALIFAX
- HAMBURG
- HONG KONG
- HOUSTON
- IMMINGHAM
- JACKSONVILLE
- KIEL CANAL
- KITAKYUSHUSHI
- KOBE
- LAS PALMAS
- LE HAVRE
- LISBOA
- LIVERPOOL
- LONDON
- LOS ANGELES
- MARSEILLE
- MELBOURNE
- MIAMI
- MOBILE
- MONTEVIDEO
- MONTREAL
- NAGASAKI
- NANTES
- NAPLES
- NEWCASTLE
- NEW ORLEANS
- NEW YORK
- NORFOLK
- OSAKA
- OSLO
- PAINSVILLE
- PALERMO
- PHILADELPHIA
- PIRAEUS
- PORT COLBORNE
- PORT DE BOUC
- PORT SAID
- PORTLAND, ME.
- PORTLAND, ORE.
- QUEBEC CITY
- RIJEKA
- RIO DE JANEIRO
- ROTTERDAM
- ROUEN
- SAN FRANCISCO
- SAN PEDRO
- SAO PAULO
- SAVANNAH
- SEATTLE
- SINGAPORE
- SOUTHAMPTON
- ST. JOHN N.B.
- SWANSEA
- SYDNEY
- TAMPA
- TARANTO
- TENERIFFE
- TORIEDO
- TORONTO
- TRIESTE
- VALLETTA
- VENICE
- WEST VANCOUVER
- WILHELMSHAVEN
- YOKOHAMA

Representado em Portugal e Províncias Ultramarinas por:

**TERMO-TÉCNICA, LDA.**

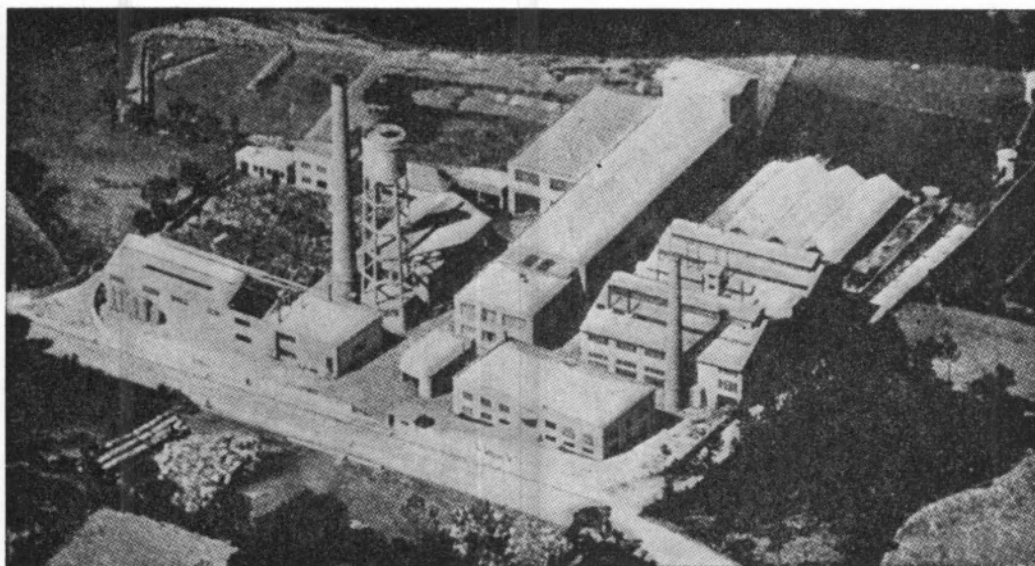
Largo de S. Julião, 12, 2.º-Dt.º — Telef. 32 77 66, 3 50 70, 3 52 50 — LISBOA-2

Agente no Norte

**ARNALDO NASCIMENTO**

Rua Faria Guimarães, 74-78 — Telef. 490404 — PORTO

**ASSISTÊNCIA TÉCNICA COM PESSOAL ESPECIALIZADO**

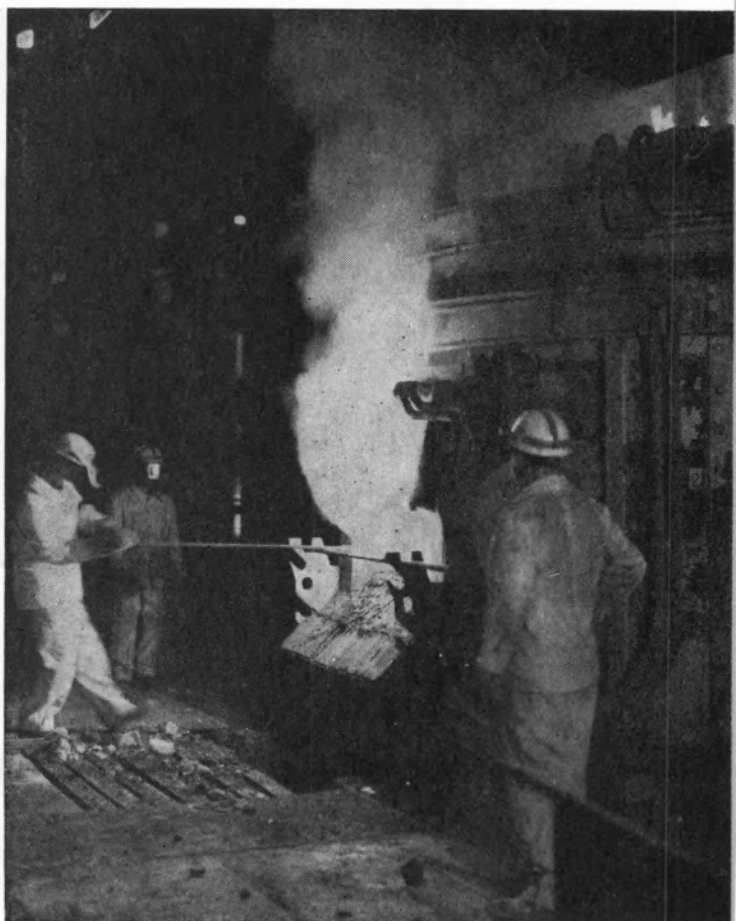
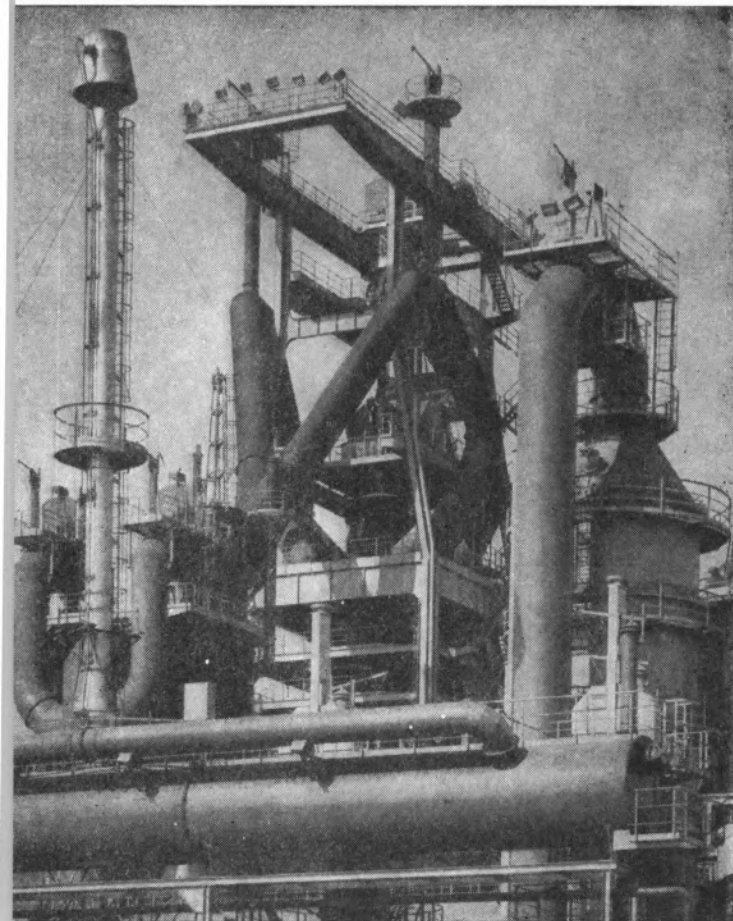


## INDUSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

Ponte de Moreira / Moreira da Maia / Portugal



Produtos Químicos Diversos  
Corantes de Anilina  
Preto Sulfuroso  
Produtos Auxiliares para  
a Indústria Têxtil e de Curtumes  
D. D. T. e Insecticidas à base de D. D. T.  
Raticidas  
Pigmentos para Curtumes  
Hipo-sulfito de Sódio  
Nigrosina  
Ácido Túngstico e seus Sais



aço português  
 produtos siderúrgicos

# SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L.

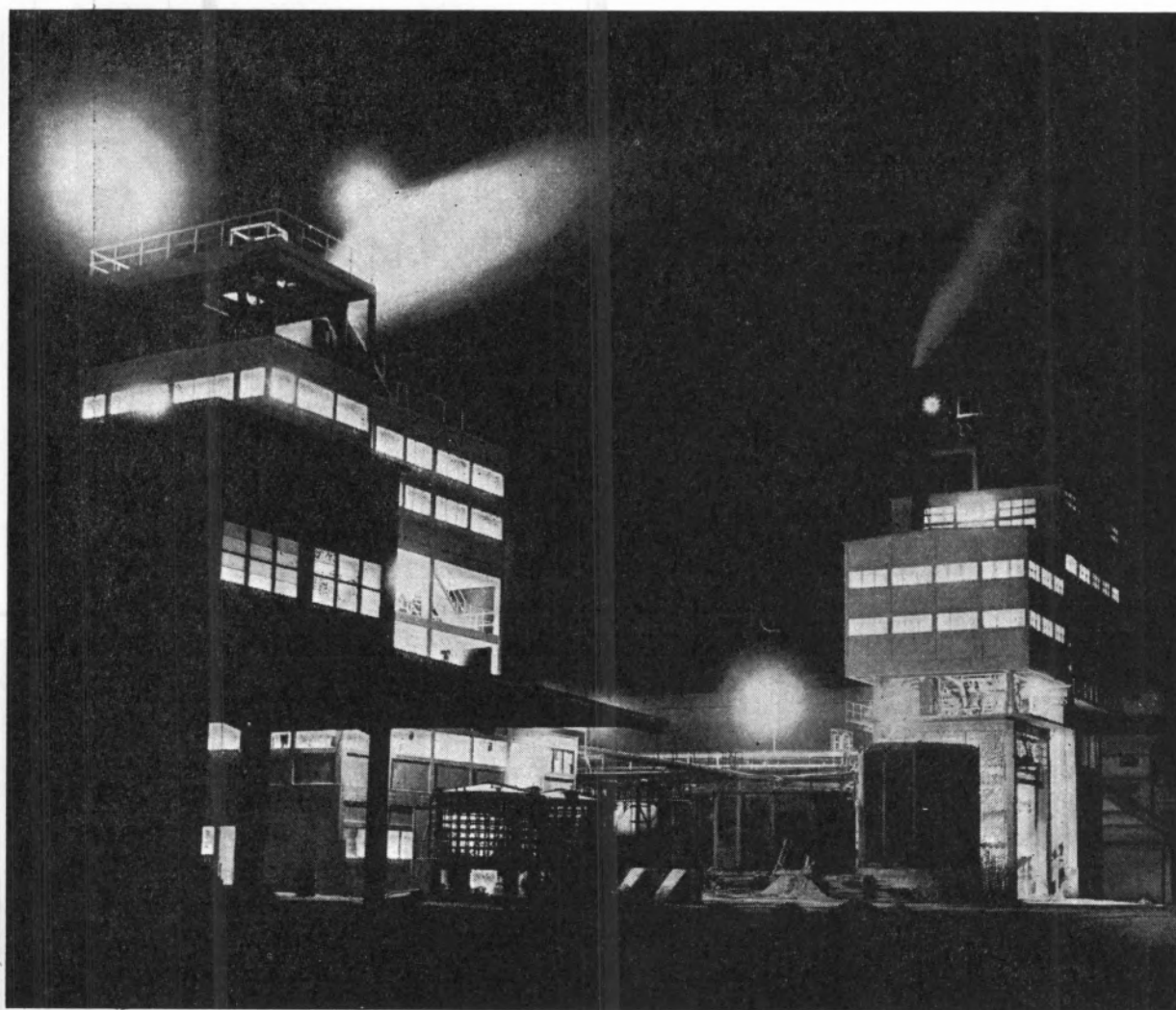
RUA BRAAMCAMP 7 LISBOA





# "SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO  
AO SERVIÇO DA  
LAVOURA NACIONAL





# CHUMBO electrolítico

## *na construção civil:*

fabrico de tubagens para água,  
esgotos, gases, líquidos corrosivos •  
construção de tubos de queda,  
algerozes, tanques, etc •

## *na indústria química:*

fabricação de pigmentos,  
tais como zarcão e a olvaiade •  
fabricação de insecticidas  
e de compostos à base de chumbo, etc •

## *na indústria eléctrica:*

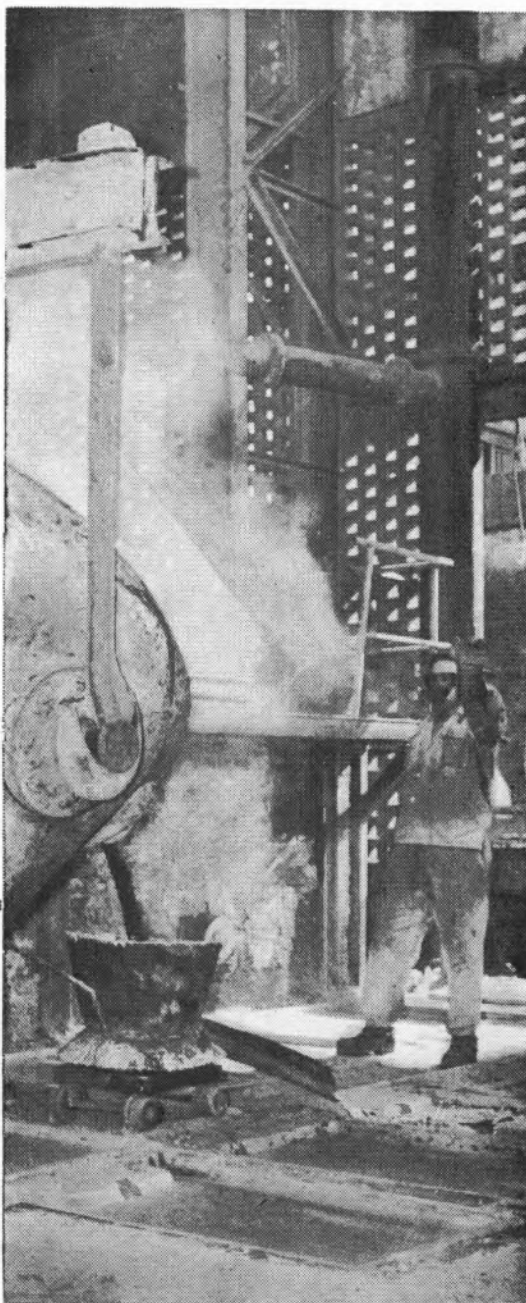
revestimento de cabos  
condutores de electricidade •  
fabrico de acumuladores •

## *na indústria metalúrgica:*

fabrico de numerosas ligas metálicas,  
tais como, as de estanho (para soldadura),  
as de antimónio (para caracteres de imprensa)  
as de bismuto (de baixo ponto de fusão), etc •

## *na indústria nuclear:*

protecção contra radiações •



SPP -

## FABRICAMOS

produtos de  
qualidade,  
obedecendo  
a especificações  
bem definidas



## UTILIZAMOS

meios de  
entrega  
eficientes;  
embalagens  
apropriadas,  
satisfazendo  
ensaios de controle

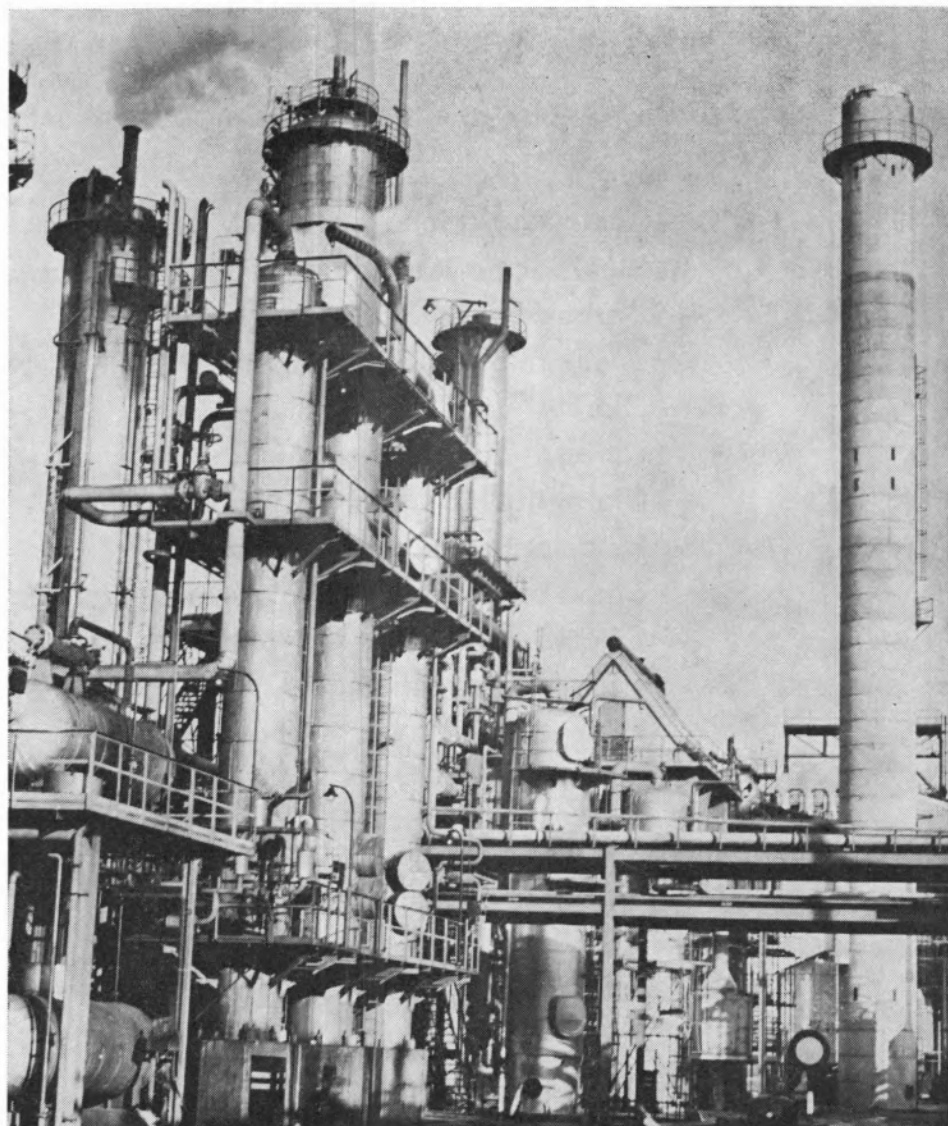
## OFERECEMOS

assistência técnica  
para a realização  
mais conveniente  
da entrega,  
armazenagem  
e utilização  
dos produtos

# SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA, S.A.R.L.

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Convertidores de CO  
e coluna de absorção*

produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GÁS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE.

matérias-primas: AR ATMOSFÉRICO. PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR.

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da **SODA PÓVOA** S.A.R.L.

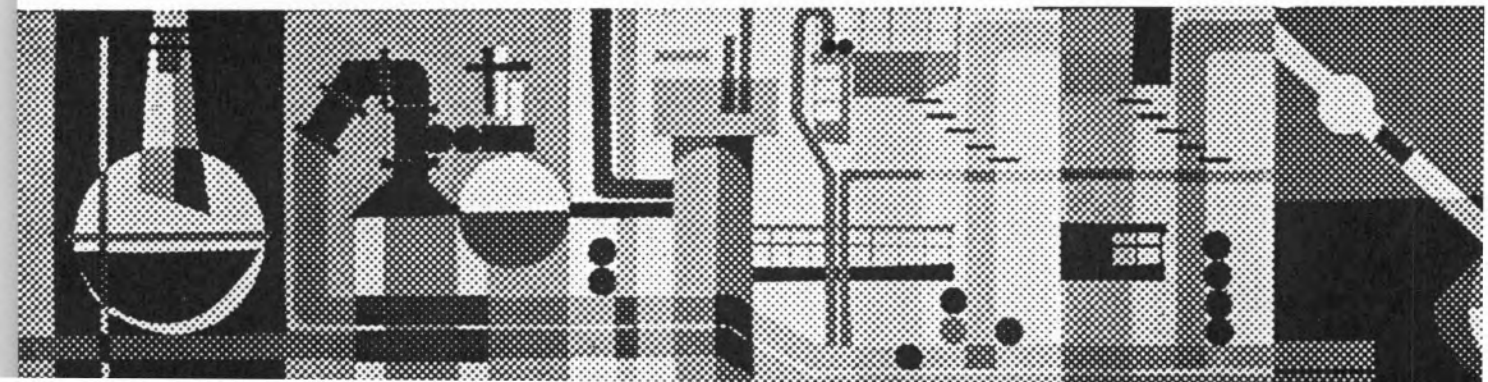
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DAS SUAS FÁBRICAS

- Ácido clorídrico, comercial, puro e «pro-análise»
- Bicarbonato de sódio, refinado e farmacêutico
- Carbonato de sódio, em pó
- Carbonato de sódio denso
- Clorato de sódio
- Cloreto de cal
- Cloro líquido
- Hipoclorito de sódio
- Soda cáustica em bloco, em palhetas e em lixívia
- Silicato de sódio, em pedra e em solução
- Tricloreto de etileno

SEDE E FÁBRICAS:  
PÓVOA DE SANTA IRIA  
TEL. 05 90 09

ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:  
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA  
TEL. 53 51 31





## CONDUCTANCE OF TETRA-ETHYLAMMONIUM PICRATE IN NITROBENZENE

F. BARREIRA

M. CARMO SANTOS

Núcleo de Química Física  
Comissão de Estudos de Energia Nuclear  
Faculdade de Ciências  
Lisboa

*The conductance of tetra-ethylammonium picrate in anhydrous nitrobenzene has been measured over a range of concentrations and temperatures. The relative merits of various extrapolation formulae are examined using published data for the temperature-dependence of the viscosity and permittivity of nitrobenzene. There is some discrepancy amongst the values for  $\Lambda$  but all lead to identical values for the enthalpy of activation for conductance.*

## 1 — INTRODUCTION

The study of the *mechanism* of ionic migration is normally based on measurements of electrolytic conductivity. The isolation of the limiting ionic mobility requires the elimination of the inter-ionic effects and this is invariably achieved by an extrapolation of the observed conductances to infinite dilution. A recent study of aqueous and non-aqueous systems involved the measurement of temperature and pressure coefficients and their subsequent analysis in terms of a model based on molecular fluctuations (1). It relied on a simple extrapolation procedure, i. e. on the linear dependence of the equivalent conductance, on the square root of the molar concentration,  $c$ . An apparently satisfactory set of limiting values,  $\Lambda$ , was obtained although the slopes of the regression lines were all higher, by 10-45 %, than those calculated by the simple Onsager equation.

One of these systems has since been re-investigated in much greater detail, and in terms of the latest modification of the Fuoss-Onsager theory. In contrast to those concerned with molecular considerations, this theory involves a wholly hydrodynamic treatment, i. e. of a charged sphere in a viscous and dielectric continuum and leads to a self-consistent, if complex, expression for the conductance as a function of concentration. For the nitrobenzene solvent system, the relevant solvent parameters are available and it has been possible to investigate (a) the relative merits of various extrapolation procedures and (b) the corresponding uncertainties in derived quantities such as the enthalpy of activation.

## 2 — EXPERIMENTAL

### 2.1 — CONDUCTANCE BRIDGE

A conventional Wheat stone bridge was used, based on 0.05 % grade resistance boxes isolated from the oscillator and detector by two screened and balanced transformers (Sullivan Ltd.). The secondary winding of the input transformer was earthed at its midpoint and this served as a Wagner earth provided that the ratio arms of the bridge were maintained equal. This simple arrangement was not detectably frequency dependent over the entire audio range and allowed resistance to be measured with an internal precision better than 0.01 %



## 2.2 — TEMPERATURE CONTROL

All conductance measurements were made with cells immersed in a 70 litre oil thermostat, the metallic container of which was earthed. A simple toluene regulator maintained the required temperature to within  $0.01^{\circ}\text{C}$  over the range  $20\text{--}70^{\circ}\text{C}$ .

## 2.3 — CONDUCTANCE CELLS

Two types of Washburn cells were used, one for the pure solvent, the other for the solutions. Each contained large platinum disc electrodes lightly platinised ( $5\text{mAcm}^{-2}$  for 10 min) from 2% aqueous chloroplatinic acid solution. Very little frequency dispersion of the conductances was noted ( $< 0.01\%$  over the range  $1000\text{--}4000$  c.p.s.), a small parallel trimming capacitance being sufficient to rebalance the bridge. The basis for eliminating frequency effects is not altogether satisfactory and certainly the usual procedure of extrapolating the observed linear dependence of conductance on  $\omega^{1/2}$  ( $\omega$  is the angular frequency) is unjustified unless the associated polarisation phenomena are diffusion-controlled. The present results were all recorded at  $1000$  c.p.s., and were used in their uncorrected form.

The cells were calibrated with solutions of potassium chloride, the conductance being corrected for the residual conductance of the water. The conductivities of the potassium chloride solutions were calculated from the equation of LIND, ZWOLENIK & FUOSS (2). The constant for the large, solvent cell was found to be  $0.02670\text{ cm}^{-1}$  and for the two other cells, used for solutions,  $0.1367$  and  $0.1372\text{ cm}^{-1}$ .

The standard equation of Lind, Zwolenik and Fuoss has been established at  $25^{\circ}\text{C}$  but equivalent equations are not available at other temperatures. The cell constants were therefore evaluated by the method described by ROBINSON & STOKES (3) taking the coefficient of thermal expansion of pyrex glass and platinum to be  $3.6 \times 10^{-6}$  and  $9.0 \times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  respectively. The temperature coefficients of the two cylindrical cells were found to be  $-45.5 \times 10^{-6}$  and  $-49.5 \times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , i.e. over the  $50^{\circ}\text{C}$  range used here, the maximum corrections were  $-2.27 \times 10^{-3}$  and  $-2.47 \times 10^{-3}$  or 1.7 and 1.8%. The magnitude of these corrections is such that the errors introduced by the approximations used in their evaluation are quite negligible.

## 2.4 — NITROBENZENE

Pure commercial nitrobenzene was dried over calcium chloride for at least five days and was then redistilled twice very slowly at  $2\text{ mm}$  pressure avoiding local overheating and possible decomposition. Only the middle third of the distillation was retained. This portion of the second distillate was passed through a column of alumina. This alumina had been washed free of ionic material with conductivity water and finally dried before use. After the final distillation the solvent was contained and dispensed in a dry box under a permanent atmosphere of dry nitrogen. All the solutions were prepared inside the dry box. The final conductivity of the solvent so purified was found to be  $1 - 2 \times 10^{-10}\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ .

The viscosity of the nitrobenzene at the temperatures used was interpolated from the literature values at other temperatures within the same range (4) using the equation

$$\log \eta = -3.8962 + 645.417 \frac{1}{T}$$

which fits well the tabulated values. The resulting viscosities are

t	(poise)
$25^{\circ}$	0.01855
$45^{\circ}$	0.01356
$55^{\circ}$	0.01176
$75^{\circ}$	0.009069

The dielectric constant was calculated from the value at

$$20^{\circ}, D = 35.72 \text{ and the derivative } \frac{\partial D}{\partial t} = -0.185 \text{ (5).}$$

At the four temperatures of interest the values are

t	D
$25^{\circ}$	34,79
$45^{\circ}$	31,09
$55^{\circ}$	29,25
$75^{\circ}$	25,55

## 2.5 — TETRA-ETHYLAMMONIUM PICRATE

The salt was prepared by adding a concentrated solution of picric acid to a 25% aqueous solution of tetra-ethylammonium hydroxide. The mixture was left slightly basic to ensure that the picric acid was not in excess. The precipitate was filtered off and purified by two recrystallisations from conductivity water and two from ethyl alcohol. It was dried in air at  $150^{\circ}\text{C}$  for 24 hr.

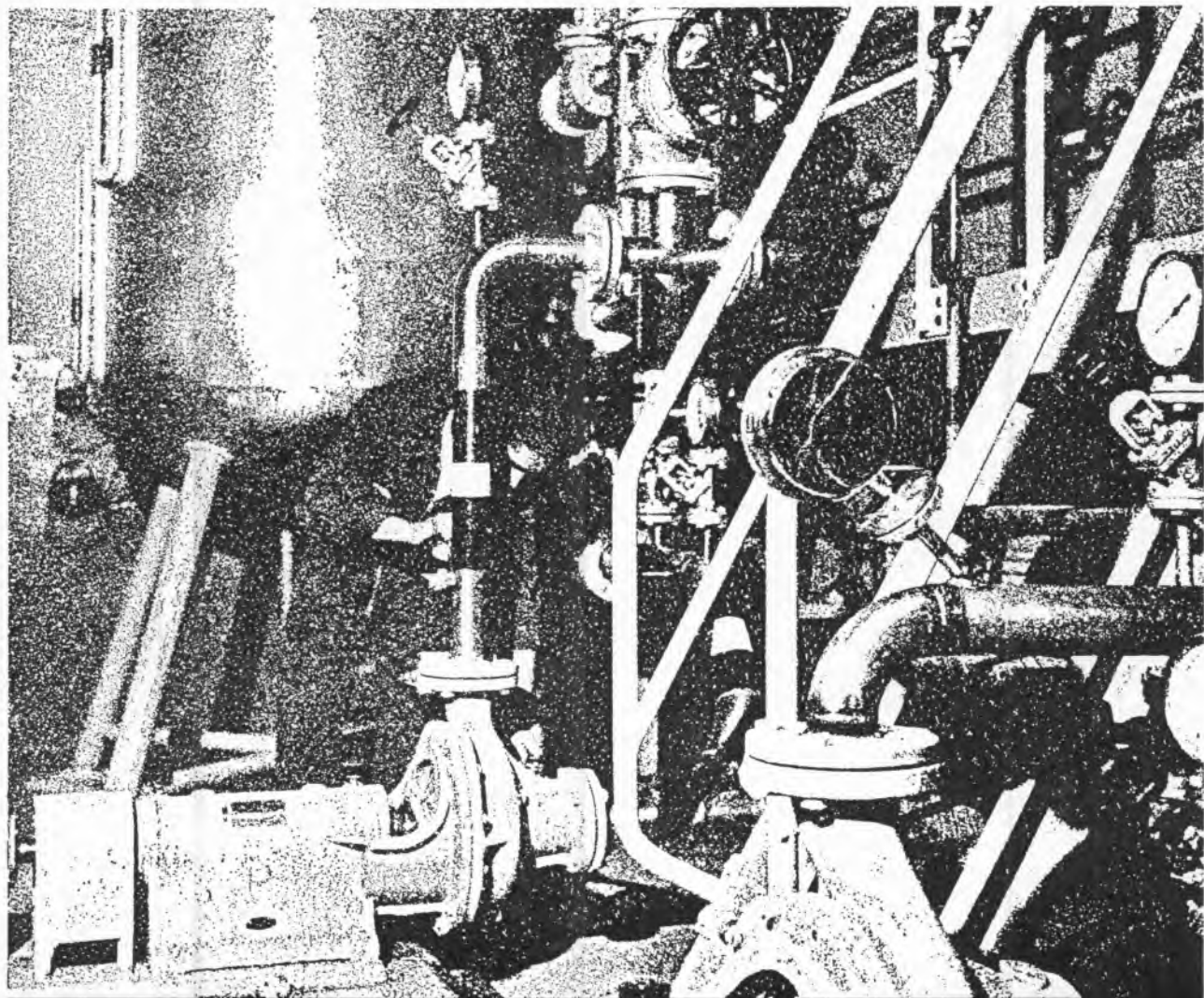




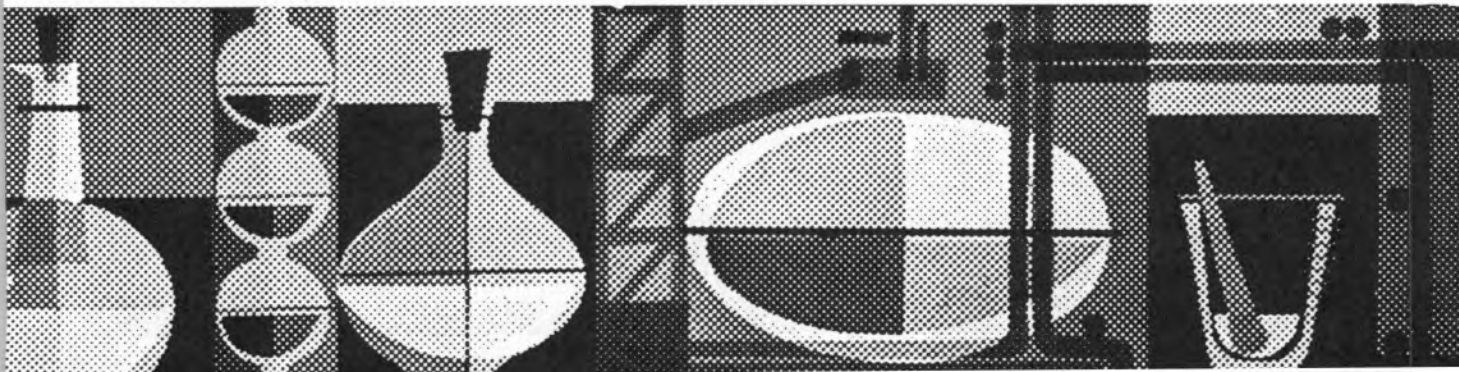
# SECÇÃO DE DETERGENTES INDUSTRIAIS LEVER

\* PRODUZ UMA VASTA GAMA DE DETERGENTES LÍQUIDOS  
E EM PÓ PARA APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE TODOS OS TIPOS

\* DISPÕE DE PESSOAL ESPECIALIZADO  
QUE FORNECE TODA A ASSISTÊNCIA TÉCNICA QUE FOR PEDIDA



**INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA. - SACAVÉM**



## 2.6 — OTHER CHEMICALS

(i) Potassium chloride was prepared by recrystallising the pure commercial salt four times from conductivity water; it was finally dried in air at 150°C for 24 hr.  
 (ii) Conductivity water was prepared by distilling deionized water over alkaline permanganate. The conductivity of the final product was  $1 - 2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.7 — SOLUTIONS

The solutions for conductivity measurements were prepared by weight and the molarities calculated using the appropriate values of the density of nitrobenzene computed from the equation

$$d_t = 1.22300 - 0.98721 \times 10^{-3} t - 0.09944 \times 10^{-6} t^2.$$

The approximation of the density of the dilute solutions to that of nitrobenzene introduces no significant error in the limiting conductance.

## 3 — RESULTS

The results of the experimental evaluation of the equivalent conductance of *tetra*-ethylammonium picrate solutions in nitrobenzene are shown in table 1 for the temperatures 25°, 45°, 55° and 75°C. The concentration is expressed in moles  $\text{dm}^{-3}$  and the equivalent conductance in  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ . The general features of the results are depicted in fig. 1.

## 4 — DISCUSSION

The plot of the equivalent conductivity vs. the square root of concentration shown in fig. 1 supports the linear relationship between the two quantities required by the Onsager theory. This criterion was used by one of us in a previous study (6) to extrapolate to

Table I

EQUIVALENT CONDUCTANCE OF  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Pi}^-$  IN NITROBENZENE AT VARIOUS TEMPERATURES

25° C			45° C			55° C			75° C		
$c \times 10^4$	$\Lambda$	$\Lambda_{\text{cal}} - \Lambda$	$c \times 10^4$	$\Lambda$	$\Lambda_{\text{cal}} - \Lambda$	$c \times 10^4$	$\Lambda$	$\Lambda_{\text{cal}} - \Lambda$	$c \times 10^4$	$\Lambda$	$\Lambda_{\text{cal}} - \Lambda$
56.67	26.85	-0.07	68.93	35.96	-0.01	62.39	41.19	+0.05	38.53	54.90	-0.05
42.88	27.54	-0.01	39.55	37.71	+0.09	39.21	43.35	+0.01	38.53	54.73	+0.08
25.87	28.71	-0.08	27.21	38.88	+0.12	26.97	44.91	-0.11	32.74	55.54	+0.15
21.29	29.05	-0.07	23.22	39.43	+0.02	23.02	45.25	+0.08	26.51	56.73	-0.03
15.68	29.43	+0.04	16.25	40.40	-0.07	16.11	46.28	+0.07	22.62	57.47	-0.09
12.13	29.71	-0.12	14.17	40.55	+0.12	16.11	46.28	+0.07	13.81	59.14	+0.06
9.779	30.12	-0.02	14.17	40.54	+0.11	14.01	46.61	+0.10	12.16	59.61	-0.02
7.200	30.53	-0.10	12.48	41.02	-0.13	12.37	46.99	+0.02	9.690	60.41	-0.12
5.808	30.69	-0.06	9.944	41.38	+0.06	9.858	47.61	-0.11	8.035	60.78	-0.04
5.628	30.83	-0.17	8.246	41.81	-0.18	8.175	47.90	-0.03	6.594	61.13	-0.08
4.380	30.82	+0.06	6.767	41.78	+0.16	6.005	48.47	-0.06	5.902	61.48	-0.04
3.514	31.07	-0.03	6.057	42.02	+0.07	3.951	48.98	+0.04	3.883	62.28	-0.03
2.570	31.18	+0.06	3.985	42.61	+0.01	3.554	49.17	-0.01	3.883	62.26	-0.01
2.123	31.27	+0.06	3.589	42.71	+0.02	2.070	49.71	+0.03	2.176	62.93	+0.19
2.032	31.53	-0.15	2.088	43.26	-0.02	1.303	50.09	+0.05	2.035	63.11	+0.08
1.849	31.37	+0.08	1.236	43.66	-0.05	1.225	50.15	+0.03	0.7947	64.09	+0.04
1.256	31.74	-0.13	0.8155	43.85	0.00	0.8085	50.45	0.00	0.6978	64.27	-0.05
1.212	31.67	-0.05	0.7161	43.97	-0.05	0.7099	50.52	+0.01	0.4029	64.78	-0.19
0.7280	31.75	+0.06	0.4129	44.37	-0.13	0.4094	50.86	-0.06			
0.7133	31.88	-0.06	0.2452	44.46	-0.15	0.2431	51.06	-0.07			
0.4098	32.24	-0.27									
0.2810	31.98	+0.07									
0.2493	32.13	-0.05									



infinite dilution the conductivities of various solutions of *tetra*-alkylammonium picrates in nitrobenzene. The concentration range was between  $10^{-3}$  and  $10^{-5}$  but the number of values was not enough to justify the extrapolation method used.

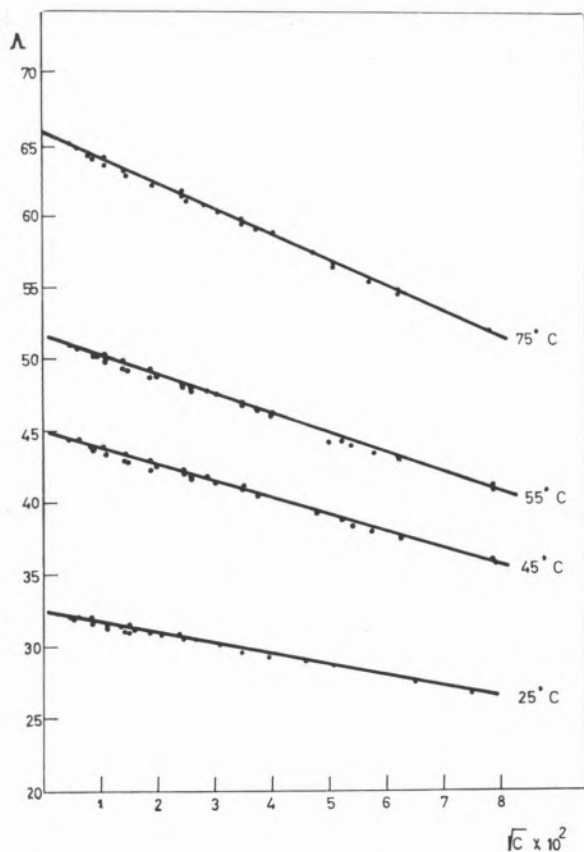


Fig. 1 —  $\Lambda$  vs.  $c^{1/2}$  for tetra-ethylammonium picrate in nitrobenzene at 25, 45, 55, 75°C.

In the present study many more solutions were used over the same interval of concentrations and a least squares test could be made of the extrapolation. The resultant values of  $\Lambda$  and the slopes of the lines are recorded on table II together with the theoretical slopes derived from the Onsager treatment. The deviations between the experimental values of  $\Lambda$  and those calculated using the assumed best straight lines are recorded in table I.

The two most significant results of the present analysis are (i) the large differences between the theoretical and experimental slopes and (ii) the random distri-

bution of the deviations. The first can be justified in terms of ion association and the second further supports the linear relationship between equivalent conductance and the square root of concentration. The contribution of the ion association was tested by

Table II

$\Lambda^\circ$  AND THE THEORETICAL AND EXPERIMENTAL SLOPES FOR  $\text{Et}_4\text{NPI}$  ASSUMING NO ASSOCIATION

Temperature	$\Lambda^\circ$	Experimental slope	Theoretical slope
25°	32.45	— 75.36	— 70.41
45°	44.86	— 112.5	— 98.58
55°	51.64	— 131.9	— 116.3
75°	65.69	— 174.9	— 160.6

the method of FUOSS & KRAUS (7). In this method the theoretical expression of Onsager is used in its original form and the introduction of the degree of ion-pair association leads to the computation of an dissociation constant with the usual meaning. The present results were evaluated in this way to give new values for  $\Lambda^\circ$  and the dissociation constant at the four temperatures recorded in table III.

The formal agreement between the experimental values and the theory can be regarded as satisfactory to the extent that the plot of  $F(Z)/\Lambda$  against  $c\Lambda f^2/F(Z)$  is a straight line within the experimental precision, as can be seen from fig. 2 for the last of the successive

Table III

$\Lambda^\circ$  AND  $K$  FOR  $\text{Et}_4\text{NPI}$  ASSUMING ION ASSOCIATION

Temperature	$\Lambda^\circ$	$K$
25°C	32.39	0.298
45	44.73	0.105
55	51.19	0.0341
75	65.58	0.0128

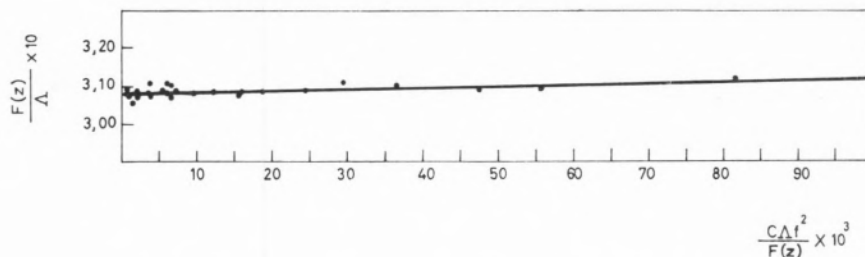


Fig. 2 — A Fuoss plot for tetra-ethylammonium picrate in nitrobenzene at 25°C.

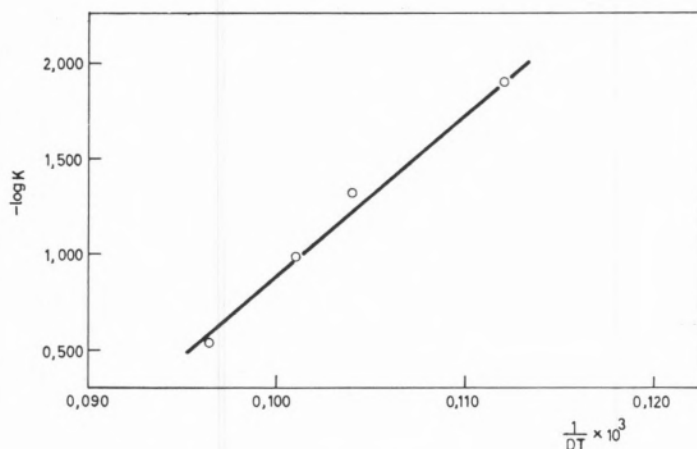


Fig. 3 — A plot of the log. of the constant of ion pair dissociation vs.  $1/DT$ .

approximations at 25°C. The values obtained by TAYLOR & KRAUS (8) by the same method for the same system at 25°C were 32.4 for  $\Lambda^0$  and 0.1400 for  $K$  (dissociation constant). The agreement is very good in terms of the limiting equivalent conductance but the dissociation constants differ by a factor of two.

The second method of extrapolation leads to smaller  $\Lambda^0$ 's, the deviations being about 0.2% for three temperatures and only at 55°C being as high as 1%. If the last result is taken as the result of an accumulation of errors in the same direction, the deviations of 0.2% being taken as normal, we can say that the two methods of extrapolation agree within the probable precision of the extrapolated  $\Lambda^0$ 's.

The points of the plot of  $-\log K$  against  $1/DT$  fall close to a straight line (fig. 3) and fit well the Fuoss relation.

$$K = \frac{3000}{4 \pi N a^3} \exp\left(-\frac{e^2}{D a k T}\right)$$

In a later paper, Fuoss (9) included the term  $E_s$  relating to solvation, i. e.

$$K = \left(\frac{3000}{4 \pi N a^3}\right) \exp\left(-\frac{E_s}{k T}\right) \exp\left(-\frac{e^2}{D a k T}\right)$$

This expression does not fit the results and evidently solvation is not an important factor in this particular system.

The estimate of the parameter  $a$  from the first of the Fuoss equations gives, using the exponential part of the equation, 0.86  $\text{\AA}$  which is an unrealistic value for the distance of closest approach. If the estimate is made from the pre-exponent term, the value is in orders of magnitude in error.

The Fuoss theory is not the only one that can be used to evaluate the parameter  $a$  from the analysis of the equilibrium constant of the ion pair formation at



different temperatures. The Bjerrum treatment itself allows  $a$  to be calculated from the  $Q(b)$  function.  $K$  is the same for any value of  $c$  for a particular temperature and is given, for dilute solutions, by the equation

$$\frac{1}{K} = \frac{4 \pi N}{1000} \left( \frac{|z_1 z_2| e^2}{D k T} \right)^3 Q(b)$$

where  $Q(b) = \int_2^b x^{-4} e^{-x} dx$  and  $b = \frac{|z_1 z_2| e^2}{D k T a}$

In table IV the values of  $a$  are recorded, for each temperature; in the third column of the table are the critical Bjerrum distances. Both the distance of the closest

Table IV

VALUES OF THE CLOSEST APPROACH AND THE BJERRUM CRITICAL DISTANCE AT VARIOUS TEMPERATURES

Temperature	$a$	$q$
25°C	7.1	8.1
45	6.2	8.4
55	3.6	8.7
75	2.6	9.4

approach and the Bjerrum critical distance show systematic variations, though in opposite senses. In the critical distance, the variations is clearly acceptable because the product  $DT$  is not constant and the critical distance, given by

$$q = \frac{|z_1 z_2| e^2}{2 D k T},$$

must therefore also vary. It is more difficult to accept the change on the parameter  $a$  which is implied to be a constant by the Fuoss theory.

The use of the Fuoss and Bjerrum theories of association leads to unsatisfactory values for the parameter  $a$

which in turn invalidates the simple assumption that the Onsager equation needs only be corrected for the effect of ion association.

Since the ionic association constants,  $K_A$ , are small, it is possible to analyse the experimental data using the solution of the Fuoss-Onsager equation (10) for associated electrolytes

$$\Lambda = \Lambda^0 - S(c\gamma)^{\frac{1}{2}} + Ec\gamma \log c\gamma + Jc\gamma - K_A \Lambda^0 f^2 c\gamma$$

The computation was performed on a 650 IBM computer using an adaptation of Kay's Fortran program (1). The results obtained are given in table V.

It can readily be seen that the  $\Lambda^0$  values are not significantly different from those previously computed in the sense that the agreement is within the precision of the experimental results and that the differences are not systematic.

All the computed values of  $K_A$  probably lack physical meaning.

The distances of closest approach are all of reasonable magnitude.

Since our attention is mainly directed to the  $\Lambda^0$  values and their temperature and pressure dependence, we

Table V

PARAMETERS OF THE FUOSS-ONSAGER EQUATION FOR ASSOCIATED ELECTROLYTES

$t$	$\Lambda^0$	$K_A$	$a$	$E$	$J$	$\partial J / \partial a$
25°C	32.46	0.161	2.6	63.83	291.1	96.26
45	44.86	4.92	2.7	103.7	475.9	146.1
55	51.56	-1.96	2.1	131.5	484.6	204.4
75	65.61	-11.0	1.9	213.8	697.4	337.8

(1) We are indebted to Dr. R. L. Kay of the Mellon Institute, Pittsburg, Pa. that kindly provided the Fortran program, to the director of the Centro de Cálculo Científico — Fundação Calouste Gulbenkian —, who kindly allowed the use of the computer, and to Mr. A. Cadete, of the same Centro, for the adaptation of the program.

decided to perform a preliminary test of their consistency using the various sets of results, i. e. by evaluating the mean enthalpy of activation at constant pressure over the studied temperature range from the relation

$$\Delta H_o^* = RT^2 \left( \frac{\partial \ln \Lambda^o}{\partial T} \right)_P$$

The resultant mean enthalpies of activation are respectively 2907, 2906 and 2906 cal mole<sup>-1</sup> from the  $\Lambda^o$  values recorded in tables II, III and V. There is no significant difference, and it is evident that for the purposes of investigating the nature of  $\Lambda_o$ , all three extrapolation procedures are equally satisfactory. This is an important conclusion for the study of those systems for which the solvent parameters required to utilise the extended theories are not available.

#### ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank Prof. G. J. HILLS, of the Southampton University, for helpful discussions.

#### REFERENCES

- (a) — Brummer, S. B., Hills, G. J., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1823, (1961).  
 (b) — Barreira, F., D.I.C. Thesis (London), 1964.  
 (c) — Howard, B., Ph.D. Thesis (London), 1963.  
 (d) — Ovenden, P. J., Ph. D. Thesis (Southampton), 1965.
- Lind, J. E., Zwolenik, J. J., Fuoss, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1557 (1959).

- Robinson, R. A., Stokes, R. H., «Electrolyte Solutions», Butterworths, London (1959), p. 124.
- «International Critical Tables», vol. 7, McGraw-Hill, New-York (1930), p. 217.
- «International Critical Tables», vol. 6, McGraw-Hill, New-York (1929), p. 82.
- Barreira, F., Hills, G. J., *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1359 (1968).
- Fuoss, R. M., Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 476 (1933).
- Taylor, E. G., Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1731 (1947).
- Sadek, H., Fuoss, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4511 (1959).
- Fuoss, R. M., Onsager, L., *J. Phys. Chem.*, **61**, 668 (1957).

#### RESUMO

*Mediu-se a condutibilidade de soluções de picrato de tetra-etilamónio em nitrobenzeno anidro a várias concentrações e temperaturas. Examinaram-se as possibilidades de utilização de diferentes fórmulas de extrapolação, recorrendo a dados da literatura para a variação da viscosidade e da constante dielétrica do nitrobenzeno com a temperatura.*

*Há pequenas discrepâncias entre os valores da condutibilidade equivalente limite obtida pelas diferentes extrapolações, mas todos eles conduzem a valores idênticos para a entalpia de actuação para a condutibilidade.*



## NONRADIATIVE ENERGY TRANSFER FROM BENZENE TO 2,5-DIPHENYLOXAZOLE AND 2,2'-p-PHENYLENE-bis-(5-PHENYLOXAZOLE)

J. C. CONTE  
V. R. PEREIRA

Núcleo de Química-Física Molecular  
Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.)  
Instituto Superior Técnico  
Lisboa

*Stern-Volmer constants for the nonradiative energy transfer from benzene to 2,5-diphenyloxazole (PPO) and 2,2'-p-phenylene-bis-(5-phenyloxazole) (POPOP) when benzene is excited by u. v. radiation are determined for both deoxygenated and air-equilibrated solutions. It is found that the transfer efficiency is greater with POPOP solutions and the significance of this fact is discussed. The half value concentrations for monomer-excimer equilibrium of PPO solutions in benzene are also given.*

## 1 — INTRODUCTION

In a binary system where the energy donor (the solvent) is liquid at room temperature (e. g. benzene) the rate parameters for nonradiative energy transfer to an energy acceptor (the solute) are greater than those based on FÖRSTER'S (1) theory of resonance transfer (2) (3) (4). Material diffusion and/or energy migration between solvent molecules have been considered in several theoretical (5) (6) (7) and experimental works (8) (9) (10) as contributing to the overall energy transfer process, according to an early suggestion by KALLMANN and FURST (11).

Only recently (12) (13) the fact that the solvent molecules may form excimers due to an interaction between an excited and a ground state molecule has been taken into account in the evaluation of energy transfer rates.

It has been suggested (14) that energy migration might be due to excimer formation and dissociation, which would lead, for large solvent concentrations, to an efficient diffusion-migration controlled energy transfer by collision.

In a recent work, LUDWIG & AMATA (15) have proposed that different excimer and monomer quenching constants could account for the variation of the overall quenching effect of  $\text{CCl}_4$  with solvent dilution, energy migration in the solvent being unimportant. Similar results were interpreted, however, as showing the effect of energy migration without invoking an excimer mechanism (16) (17).

It is thus clear that although excimers must be involved in the energy process when the energy donor is an excimer forming molecule the actual role of the excimer in the process is not fully understood.

The present work reports measurements on the fluorescence emission from binary solutions of 2,5 diphenyloxazole (PPO) and 2,2'-p-phenylene-bis-(5-phenyloxazole) (POPOP) in benzene. The first of these systems was chosen in order to verify previously reported (14) energy transfer coefficients obtained through excitation spectra measurements. On the other hand, the study of the properties of POPOP as an energy acceptor from benzene was considered of interest for a detailed study of the ternary system Benzene-PPO-POPOP (18), since POPOP has already been reported to be an efficient energy acceptor from PPO which justifies its use as a «wavelength shifter» with PPO solutions (19).

## 2 — THEORY

Let us consider a binary system containing a solvent X (molar concentration  $c_X$ ) and a solute Y (molar concentration  $c_Y$ ) excited by u. v. radiation (intensity  $I_0$  einstein  $s^{-1}$ ). If both solvent and solute form excimers and solvent-solute energy transfer can occur both from the excimer and excited monomer solvent molecules to the solute monomer, the intensities of monomer and excimer solute emission are given, respectively, by (20)

$$I_{MY} = I_0 q_{MY} \frac{c_{hY}}{c_Y + c_{hY}}$$

$$I_{DY} = I_0 q_{DY} \frac{c_Y}{c_Y + c_{hY}}$$

if only the solute is excited. If the solvent is excited, direct solute excitation being usually small, and transfers its energy to the solute, the intensities of solute emission are given by

$$I_{XMY} = I_0 q_{MY} \frac{c_{hY}}{c_Y + c_{hY}} F_{YX}$$

$$I_{XDY} = I_0 q_{DY} \frac{c_Y}{c_Y + c_{hY}} F_{YX}$$

In these equations,  $q_{MY}$  and  $q_{DY}$  represent the solute monomer and excimer quantum efficiencies, respectively,  $c_{hY}$  the «half-value concentration» (21) and  $F_{YX}$  (denoted by  $F_{XY}$  in reference 20) the solvent-solute energy transfer coefficient. The energy transfer coefficient may be written in the form

$$F_{YX} = \frac{A_{YX} c_Y}{1 + A_{YX} c_Y}$$

The Stern-Volmer constant  $A_{YX}$  (denoted by  $A_Y$  in reference 20) is independent of solute concentration if the solvent monomer-excimer equilibrium is very fast compared with any process of monomer and excimer de-activation. The above equation can be used when the solute does not form excimers, making

$$\frac{c_{hY}}{c_Y + c_{hY}} \simeq 1$$

$$\frac{c_Y}{c_Y + c_{hY}} \simeq 0$$

Similar equations can be obtained when the solutions contain oxygen, the values of the rate constants being different and dependent on oxygen concentration (22).

## 3 — EXPERIMENTAL

The experimental arrangement has been described previously (20). Light from a mercury arc source (HP-100) monochromatised with a high intensity Bausch and Lomb monochromator was used for excitation. The fluorescence emission from the binary solutions was analysed with a 500 mm Bausch and Lomb grating monochromator. The current delivered by an E. M. I. 6256 B quartz window photomultiplier was measured with a galvanometer. All the measurements were made in reflection.

The 2537 Å mercury line was used to excite benzene. Direct excitation of PPO was achieved with the 3130 Å mercury line. As shown later, to study benzene-POPOP transfer there is no need to excite POPOP directly.

The solutions were deoxygenated by nitrogen bubbling and all the spectral intensities were normalized to the same intensity of excitation using a standard solution of POPOP.

Benzene (Merck, p. a.) was used as an energy donor, PPO (Fluka-puriss.) and POPOP (Fluka-puriss.) were used as acceptors.

## 4 — RESULTS AND DISCUSSION

Measurements were made of the fluorescence emission from solutions of PPO in benzene (XY system) and POPOP in benzene (XZ system). The relative intensities of solute emission were analysed in terms of the relationships indicated above.

For deoxygenated solutions, the intensities of PPO monomer emission (uncorrected for the spectral response of the monochromator-detector system) should obey the equation

$$i_{MY}(\lambda) = I_0 S_{MY}(\lambda) q_{MY} \frac{c_{hY}}{c_Y + c_{hY}}$$

if PPO is excited directly, and

$$i_{XMY}(\lambda) = I_0 S_{MY}(\lambda) q_{MY} \frac{c_{hY}}{c_Y + c_{hY}} \frac{A_{YX} c_Y}{1 + A_{YX} c_Y}$$

if there is transfer from benzene. In these equations,  $S_{MY}(\lambda)$ , which is wavelength dependent, is proportional to the calibration factor of the detector system (20). Thus,

$$\frac{c_Y}{r_{MY}(\lambda)} = \frac{1}{K_1(\lambda)} \left[ c_Y + \frac{1}{A_{YX}} \right]$$

where

$$r_{MY}(\lambda) = \frac{i_{XMY}(\lambda)}{i_{MY}(\lambda)}$$

and

$$\frac{1}{i_{MY}(\lambda)} = \frac{1}{K_2(\lambda)} \left[ 1 + \frac{c_Y}{c_{hY}} \right]$$

Linear relationships similar to those above can be obtained for the relative intensities from air-equilibrated solutions, yielding the values of a Stern-Volmer constant  $A'_{YX}$  and a half-value concentration  $c'_{hY}$ .

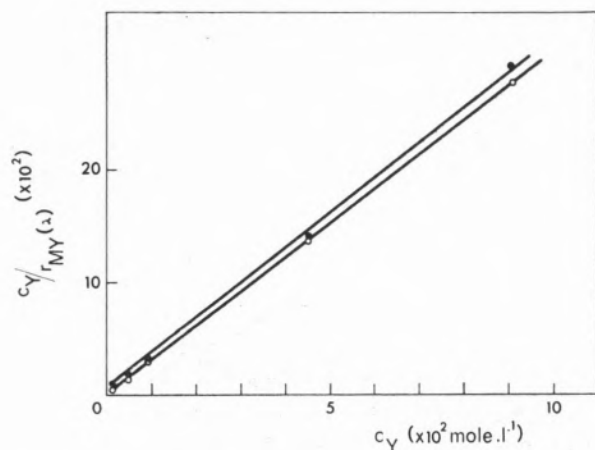


Fig. 1 — Variation of  $c_Y / r_{MY}(\lambda)$  with PPO concentration  $c_Y$ ;  $\lambda \approx 365 \text{ m}\mu$  (monomer emission);  $\circ$  — deoxygenated solutions;  $\triangle$  — air-equilibrated solutions.

Since POPOP does not show excimer emission, the equations above can be simplified. If  $c_Z$  denotes POPOP concentration, the relative intensities of POPOP emission (uncorrected for the spectral response) when

benzene molecules are excited and transfer their energy to POPOP should be given by

$$i_{XZ}(\lambda) = I_0 S_Z(\lambda) q_Z \frac{A_{ZX} c_Z}{1 + A_{ZX} c_Z}$$

Then

$$\frac{1}{i_{XZ}(\lambda)} = \frac{1}{K_3(\lambda)} \left[ c_Z + \frac{1}{A_{ZX}} \right]$$

From the variation of  $1/i_{XZ}(\lambda)$  with  $c_Z$  it is possible to obtain the Stern-Volmer constant  $A_{ZX}$ . Similarly, from measurements with air-equilibrated solutions it is possible to obtain a Stern-Volmer constant  $A'_{ZX}$ .

Figs. 1 and 2 show the variation of  $c_Y / r_{MY}(\lambda)$  and  $1/i_{MY}(\lambda)$  with PPO concentration  $c_Y$  — for both air-equilibrated and deoxygenated solutions. Fig. 3 shows the variation of  $1/i_{XZ}(\lambda)$  with POPOP concentration  $c_Z$ . In all cases the predicted linear variations are well verified.

From the straight lines in fig. 2 it is possible to obtain the half-value concentration  $c_{hY} = 0.37 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$

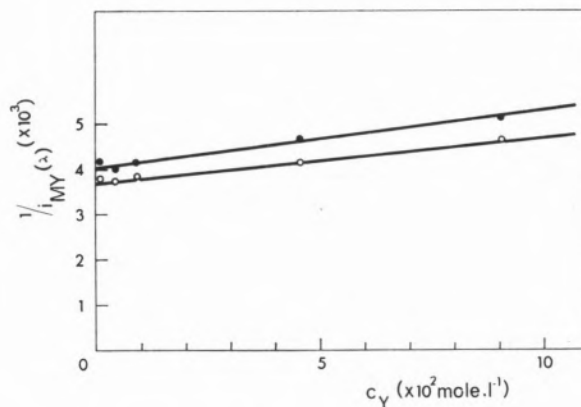


Fig. 2 — Variation of  $1/i_{MY}(\lambda)$  with PPO concentration  $c_Y$ ;  $\lambda \approx 365 \text{ m}\mu$  (monomer emission);  $\circ$  — deoxygenated solutions;  $\triangle$  — air-equilibrated solutions.

(deoxygenated solutions) and  $c'_{hY} = 0.31 \text{ mole l}^{-1}$  (air equilibrated solutions) for PPO solutions in benzene. These values are to be compared with the value  $c_{hY} = 0.30 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$  obtained by LAMI (23) for PPO solutions in cyclohexane.

From the straight lines in figs. 1 and 3 it is possible to obtain the Stern-Volmer constants for energy transfer



from benzene. The ratio between the slope and intercept yields  $A_{YX} = 1080 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}$  (deoxygenated PPO solutions),  $A'_{YX} = 400 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}$  (air equilibrated PPO solutions),  $A_{ZX} = 1385 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}$  (deoxygenated POPOP solutions),  $A'_{ZX} = 474 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}$  (air equilibrated POPOP solutions).

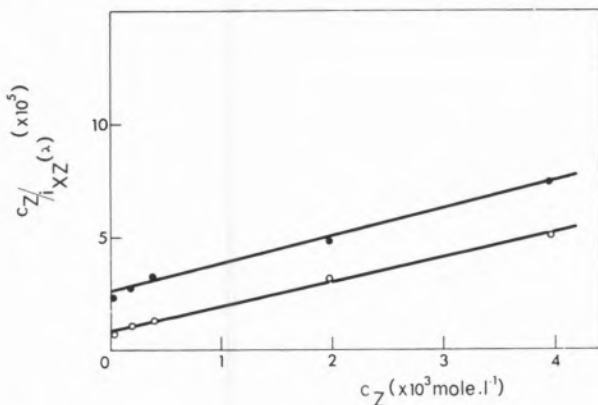


Fig. 3 — Variation of  $c_Z / i_{XZ}(\lambda)$  with POPOP concentration  $c_Z$ ;  $\lambda \approx 450 \text{ m}\mu$ ;  $\circ$  — deoxygenated solutions;  $\triangle$  — air-equilibrated solutions.

Previously reported (14) values are  $A_{YX} = 1053 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}$  and  $A'_{YX} = 364 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}$  obtained from excitation spectra measurements.

On the other hand, a useful parameter is the quantity  $a = (A/A' - 1)$  which depends only on solvent rate constants (22). From the results above one obtains  $a_{YX} = 1.70$ ,  $a_{ZX} = 1.92$ , which can be compared with the reported (14) value of 1.89.

Figure 4 shows the emission spectra of benzene, PPO and POPOP and the absorption spectra of PPO and POPOP. FORSTER'S critical distances  $R_0$  for nonradiative energy transfer between the solvent and the solute are readily evaluated from

$$R_0^6 = \frac{9000 (\ln 10) \kappa^2 q_0}{128 \pi^5 \eta^4 N} \int_0^\infty \frac{I(\bar{\nu}) \epsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu}$$

where  $\kappa$  is an orientation factor, related with the transition dipole moments ( $\kappa^2 = 2/3$  for a random distribution)  $q_0$  is the quantum efficiency of the sensitizer fluorescence in the absence of acceptor,  $\eta$  is the refractive index,  $N$  is Avogadro's number,  $I(\bar{\nu})$  is the normalized relative sensitizer emission intensity and  $\epsilon(\bar{\nu})$  the molar extinction coefficient of the acceptor.

Substituting the values of the constants one obtains

$$R_0^6 = 5.87 \times 10^{-25} \frac{q_0}{\eta^4} \int_0^\infty \frac{I(\bar{\nu}) \epsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu}$$

Since for pure liquid benzene there is both monomer and excimer emission and since both monomer and excimer can probably transfer their energy to the solute, this fact must be taken into account when the  $R_0$  values are calculated. When both monomer and excimer solvent molecules have the same decay constants in the absence of the acceptor [which is the case for benzene (24)] the best way is to consider the overlap integral between the full emission spectrum of the solvent and the absorption spectrum of the solute, and an «average value» for the quantum efficiency calculated from monomer and excimer quantum efficiencies (22)

$$q_0 = \frac{q_M c_X + q_D c_{hX}}{c_X + c_{hX}}$$

where  $c_X$  is the solvent concentration ( $c_X = 11.2 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$  for pure liquid benzene),  $c_{hX}$  is the half-value concentration for solvent monomer-excimer emission and  $q_M$  and  $q_D$  are the solvent monomer and excimer

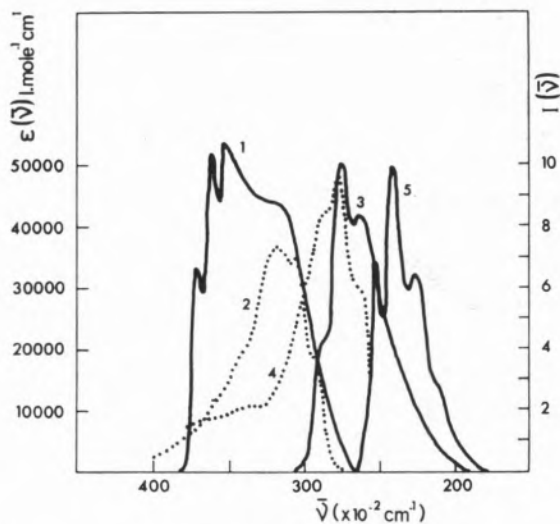


Fig. 4 — Absorption (dotted line) and emission (full line) spectra: (1) benzene emission; (2) PPO absorption; (3) PPO emission; (4) POPOP absorption; (5) POPOP emission. Curve (1) is taken from reference (24); curves (2) to (5) are from reference (25).

quantum efficiencies, respectively. Using the values (28)  $q_M = 0.05$ ;  $q_D = 0.012$ ,  $c_{hX} = 2.1 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$  one obtain  $q_0 = 0.044$ . Since  $n = 1.4$ , the critical distances can be evaluated as  $R_{oYX} = 22.6 \text{ \AA}$  for PPO and  $R_{oZX} = 21.7 \text{ \AA}$  for POPOP.

The values of the critical distances can be used to evaluate the «theoretical» values of the Stern-Volmer constants, from the expression (27) (29) (22)

$$A_o = \frac{R_o^3}{1.935 \times 10^{-22}}$$

where  $R_o$  is expressed in cm and  $A_o$  in  $\text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$ . Using the values  $R_{oYX}$  and  $R_{oZX}$  one obtains  $A_{oYX} = 59.8 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}$ ,  $A_{oZX} = 52.6 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}$  which are to be compared with the values  $A_{YX} = 1080 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}$  and  $A_{ZX} = 1385 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}$  obtained experimentally.

It is seen that not only the calculated values of the Stern-Volmer constants are much smaller than those obtained from the experimental results but also that the calculated  $A_{oYX}$  (for PPO) is greater than  $A_{oZX}$  (for POPOP) while the experimental value  $A_{YX}$  (for PPO) is smaller than  $A_{ZX}$  (for POPOP).

The fact that the Stern-Volmer constants obtained experimentally are much greater than those calculated has been observed in many cases (2) (4) (30) and usually interpreted as meaning that migration and/or material diffusion contribute to the overall energy transfer process. For some binary systems where the concentration of the energy donor was small, WARE (3) found a good correlation between the experimental and theoretical values of the Stern-Volmer constants. NORTHROP and SIMPSON (31), however, for some solid systems did not observe any correlation between transfer and overlap integrals.

Since Forster's theory is only valid when the molecules are stationary during the transfer process several attempts have been made to describe the overall energy transfer process including long range transfer, material diffusion and energy migration. This has been achieved either by introducing modifications into Forster's equations (32) or solving the diffusion equation with appropriate terms describing the long range transfer (33) (34) (35). Other theoretical approaches have been published, mainly applied to quenching processes (36) (37) (38) but including as possible cases resonance transfer. However, in all these cases the fact that the solvent does form excimers has not been taken into account.

The fact that the solvent excimer molecules as well as excited monomer can transfer their energy to the solute (12) shows that variations in the transfer efficiency with solute concentration can be due, at least partially, to the fact that the transfer rate constants from monomer and excimer may be different. In recently published work it has been considered either that energy migration does not exist (15) or that it is the same for both monomer and excimer or that it is only to be considered among solvent excited monomers (39).

An alternative explanation has been proposed (14) by which, for high solvent concentrations, energy migration among solvent molecules, which is considered to be due to successive excimer formations and dissociations, competes efficiently with the long range solvent-solute transfer. As a result, and at a first approximation, the energy transfer process becomes a diffusion-migration controlled collisional process. According to this mechanism, the rate constant for energy transfer is

$$k_{YX} = \frac{4 \pi N}{1000} (D_X + D_Y + \Lambda) R$$

where  $N$  is Avogadro's number,  $D_X$  and  $D_Y$  are the diffusion coefficients of solvent and solute molecules, respectively,  $\Lambda$  is the migration coefficient and  $R$  the interaction distance. For the B-POPOP and B-PPO systems the ratio between transfer constants will be then

$$\frac{k_{ZX}}{k_{YX}} = \frac{(D_X + D_Z + \Lambda) R_{ZX}}{(D_X + D_Y + \Lambda) R_{YX}}$$

Assuming  $R_{YX} = 6 \text{ \AA}$ ,  $D_X + D_Y = 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ , it has been obtained (14)  $\Lambda = 6.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ . If we assume now that  $R_{YX}$  equals the sum of a benzene radius ( $R_X \approx 1.5 \text{ \AA}$ ) and a radius for the PPO molecule ( $R_Y \approx 4.5 \text{ \AA}$ ) and that  $R_Z \approx 7.5 \text{ \AA}$  is the radius of the POPOP molecule we obtain  $R_{ZX} \approx 9 \text{ \AA}$ . Furthermore, the diffusion coefficients being proportional to the reciprocal of the molecular radius we may take  $D_Y \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ ,  $D_X \approx 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ ,  $D_Z \approx 0.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ . Then  $k_{ZX}/k_{YX} \approx 1.45$ . The solvent being the same in the case of B-PPO and B-POPOP systems, the ratio between the Stern-Volmer energy transfer constants is just the ratio the energy transfer rate parameters, provided the monomer-excimer equilibrium in the solvent is fast compared with the rate

of transfer (12) which is the case for benzene. Then, from the experimental values  $A_{YX}$  and  $A_{ZX}$  we obtain  $k_{ZX}/k_{YX} \approx 1.28$  which compares well with the value above, if we consider the approximations involved in the derivation of the expression for  $k_{YX}$  and  $k_{ZX}$  and the fact that  $R_z$  is certainly over estimated.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Mr. D. V. LOURO, who helped with the measurements. A grant from NATO (Research Grant n.º 242) for the purchase of equipment is gratefully acknowledged.

### REFERENCES

- Förster, Th., *Z. Naturforsch.*, **4A**, 321 (1948).
- Cohen, S. G. and Weinreb, A., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **69B**, 593 (1956).
- Ware, W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4374 (1961).
- Melhuish, W. H., *J. Chem. Phys.*, **40**, 1369 (1964).
- Voltz, R., Laustriat, G. and Coche, A., *Compt. Rend.*, **257**, 1473 (1963).
- Feitelson, J., *J. Chem. Phys.*, **44**, 1497 (1966).
- Steinberg, I. Z., Katchalski, E., *J. Chem. Phys.*, **48**, 2404 (1968).
- Voltz, R., Klein, J., Tanielinn, C., Lami, H., Heisel, F., Laustriat, G. and Coche, A., «Proc. Intern. Symp. Nucl. Elect.» European Nuclear Energy Agency, Paris, 1963, p. 71.
- Dubois, J. T. and Van Loben Sels, J. W., «Intern. Symp. Lumin.», Verlag Karl Thieme, Munich, 1966, p. 109.
- Elkana, Y., Feitelson, J. and Katchalski, E., *J. Chem. Phys.*, **48**, 2399 (1968).
- Kallmann, M. and Furst, M., «Liquid Scintillation Counting», Pergamon Press, Oxford, 1958, p. 3.
- Birks, J. B., Conte, J. C. and Walker, G., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS13**, 148 (1966).
- Braga, C. L., Lumb, M. D. and Birks, J. B., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1830 (1966).
- Birks, J. B. and Conte, J. C., *Proc' Roy. Soc. (London)*, **A303**, 85 (1968).
- Ludwig, P. K. and Amata, C. D., *J. Chem. Phys.*, **49**, 383 (1968).
- Nafisi-Movaghar, J., Birks, J. B. and Razi Naqvi, K., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **91**, 449 (1967).
- Tanielian, C., «Thèse», Strasbourg, 1965.
- Conte, J. C. — To be published.
- Hayes, F. N., Ott, D. G. and Kerr, V. N., *Nucleonics*, **14**, 42 (1956).
- Conte, J. C., *Rev. Port. Quím.*, **9**, 13 (1967).
- Doller, E. and Förster, Th., *Z. Physik. Chem. N. F.*, **34**, 132 (1962).
- Conte, J. C., «Ph. D. Thesis», Manchester, 1966.
- Lami, H., «Thèse», Strasbourg, 1968.
- Birks, J. B., Braga, C. L. and Lumb, M. D., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **283A**, 83 (1965).
- Berlman, I. B., «Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules», Academic Press, London, 1965, p. 42, 149, 166.
- Förster, Th., *Ann. Physik*, **2**, 55 (1948).
- Förster, Th., *Discussions Faraday Soc.*, **27**, 7 (1959).
- Lumb, M. D. and Weyl, D., *J. Mol. Spectr.*, **23**, 365 (1967).
- Birks, J. B. and Kuchela, K. N., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **77**, 1083 (1961).
- Mullin, C. R., Dillon, M. A. and Burton, M., *J. Chem. Phys.*, **40**, 3053 (1964).
- Northrop, D. C. and Simpson, O., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **234A**, 136 (1956).
- Feitelson, J., *J. Chem. Phys.*, **44**, 1497 (1966).
- Voltz, R., «Thèse», Strasbourg, 1965.
- Kilin, S. F., Mikhelashvili, M. S. and Rozman, I. M., *Opt. Spectr.*, **16**, 576 (1964).
- Steinberg, I. Z. and Katchalski, E., *J. Chem. Phys.*, **48**, 2404 (1968).
- Sveshnikov, B. Ya., Selivanenko, A. S., Smirokov, V. I. and Kiyanskaya, L. A., *Opt. Spectr.*, **14**, 23 (1963).
- Yguerabide, J., Dillon, M. and Burton, M., *J. Chem. Phys.*, **40**, 3040 (1964).
- Samson, A. M., *Opt. Spectr.*, **13**, 285 (1962).
- Klein, J., «Thèse», Strasbourg, 1968.

### RESUMO

Determinam-se as constantes de Stern-Volmer para o processo de transferência de energia não radiativa entre o benzeno e 2,5-difeniloxazole (PPO) e entre o benzeno e 2,2'-para-fenileno-bis (5-feniloxazole) (POPOP), quer em soluções contendo oxigénio quer em soluções sem oxigénio. Os resultados mostram ser maior a eficiência de transferência para as soluções de POPOP. Discute-se a importância deste facto. Determinam-se os valores das concentrações de semiextinção para soluções de PPO em benzeno.



## DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DE CÁDMIO, CHUMBO, COBRE E ZINCO EM ALIMENTOS

M. TERESA ÁGUAS DA SILVA  
M. JOAQUINA GABRIEL DA CRUZ

Laboratório de Química-Física  
Grupo de Laboratórios de Química e Biologia  
Instituto Nacional de Investigação Industrial  
Lisboa-6

*Estudaram-se métodos de determinação de cádmio, chumbo, cobre e zinco em alimentos, por polarografia normal e oscilográfica. Os electrólitos suporte mais convenientes para esta determinação são o acetato de sódio e o cloreto de piridina; cálcio, magnésio, bário, estrôncio, fosfato, manganês, níquel, cobalto e estanho não interferem, em concentrações 50 vezes inferiores às dos elementos a determinar. O limite de determinações de cada elemento é de 0,2 p.p.m. para 5 g de amostra do produto alimentar.*

### 1 — INTRODUÇÃO

Entre outras razões, as propriedades tóxicas do cádmio, chumbo, cobre e zinco originam a necessidade de os determinar em produtos alimentares.

Os seus teores considerados tóxicos dependem do metal e do tipo de produto alimentar, bem como dos seus graus de frescura e conservação.

No quadro I encontram-se as concentrações máximas destes elementos permitidas nos diferentes produtos alimentares em vários países e no quadro II os seus teores considerados normais em alguns alimentos.

Escolheu-se o método polarográfico para efectuar estas determinações por permitir o doseamento num único ensaio, com um mínimo de separações e, portanto, mais rapidamente.

Seleccionaram-se os electrólitos suporte em que estes quatro elementos se reduzissem com tensões de onda média suficientemente afastadas e coeficientes de difusão altos.

Para evitar separações procurou-se ainda os electrólitos suporte em que os componentes usuais dos alimentos não interferissem. No entanto, o problema da interferência do estanho na determinação do chumbo surge sempre em polarografia, desde que o meio não seja suficientemente alcalino ou o estanho não se encontre na forma de estanho IV. Também o cobalto ou o níquel interferem na determinação do zinco na maioria dos electrólitos base.

A existência de elevados teores de ferro pode provocar perturbações na determinação polarográfica, quer pela deslocação das tensões de onda média, quer pela alteração dos valores das correntes de difusão.

Escolhidos os electrólitos suporte mais convenientes, verificadas a sua precisão e sensibilidade e, ainda, estudadas as suas interferências, foram estes métodos utilizados no doseamento do cobre, cádmio, chumbo e zinco em diversos produtos alimentares.

#### 1.1 — ELECTRÓLITOS

São inúmeros os electrólitos suporte empregados na determinação polarográfica de cádmio, chumbo, cobre e zinco (27, 35, 39) em diversos produtos. O nosso interesse incidiu nos electrólitos que permitem dosear num maior número de elementos em menores concentrações e nos que são utilizados nos produtos alimentares e biológicos (3).

Quadro I

Elementos Produtos	Cobre p.p.m.	Chumbo p.p.m.	Zinco p.p.m.	Cádmio p.p.m.
Peixe	5(34) 20(10,23) 100(50)	2(23,72) 2,5(34) 10(50)	35(34) 100(50)	1(34,64)
Conservas de peixe	20(10)	2(23) 5(72)	—	—
Moluscos e mariscos	40(34)	2,5(34)	200(34)	5(34,64)
Carne e vísceras	5(34) 50(34) 150(50)	2(23,50,72) 2,5(34) 2,5(34)	20(34) 50(34) 100(50)	1(64)
Óleos e gorduras	1(34)	0,5(23,72) 2(34)	5(34)	1(34,64)
Frutas e legumes	15(34) 30(10) 50(50)	2(23,50) 3(72) 7(50) 8(34)	20(34) 50(50)	1(34,64)
Sumos de frutos	2(23,50) 7(10) 8(34)	0,2(23,50) 0,3(34) 1(72)	5(23,34,50)	0,5(34,64)
Vinhos	1(34) 2(23,34,50) 7(10)	0,2(23) 0,3(34) 0,5(50,72)	5(23,34,50)	0,5(34,64)
Água	0,5(34) 2(10,50)	0,1(34) 0,2(50,72)	5(34,50)	0,5(34)
Ovos	1(34)	2,5(34)	20(34)	1(34)
Géneros alimentícios	20(23) 90(65)	2(23,72)	50(23) 110(65)	1(64)

Nota. — Os números entre parêntesis referem-se à indicação bibliográfica.

No quadro III encontram-se indicados os electrólitos que nos pareceram mais vantajosos, assim como a respectiva bibliografia.

## 2 — APARELHAGEM E REAGENTES

— Polarógrafo PO4 e respectivos acessórios, nas seguintes condições:

eléctrodo de referência → ânodo da piscina de mercúrio.

tempo de gotejamento → 18 gotas/minuto.

velocidade de variação →

da tensão aplicada → 0,4 volts/minuto.

altura da coluna de mercúrio

→ 36 cm



temperatura → 25°C

corrente de azoto → 10 minutos

— Polarógrafo diferencial de raios catódicos Southern-Davis e respectivos acessórios, nas seguintes condições:

eléctrodo de referência → ânodo de piscina de mercúrio

temperatura → 25°C

corrente de azoto → 5 minutos

— Aparelho medidor de pH Beckman H2

— Termóstato Tecan

— Os padrões de cobre, chumbo, cádmio, zinco, níquel, cobalto, estanho, ferro, cálcio, magnésio,

bário, estrôncio encontram-se na forma de sulfatos ou nitratos e provêm de reagentes pró-análise Merck ou do ataque ácido destes metais espectrograficamente puros.

— Acetato de amónio, acetato de sódio, carbonato de amónio (carbamato de amónio), cloreto de amónio, EDTA, hidróxidos de amónio, sódio e potássio, piridina, tartarato de sódio, tiocianato de potássio ou são reagentes pró-análise Merck ou analar May-Baker.

— Os ácidos clorídrico, sulfúrico, nítrico, perclórico e fosfórico são reagentes pró-análise Merck.

— O anti-espumante 426 é um silicone Rhodorsil, Rhône-Poulenc.

— O mercúrio é tridestilado em aparelho Wulkex automático.

— A água é bidestilada num aparelho de quartzo Heraeus.

— O azoto é fornecido em garrafas pela Sociedade Portuguesa do Ar Líquido e purificado previamente por passagem através duma solução de hidrosulfito de sódio 12%, hidróxido de sódio 5% e sulfato de cobre 0,15%.

Quadro II

Elementos Produtos	Cobre p.p.m.	Chumbo p.p.m.	Zinco p.p.m.
Peixe	3(13)	2,5(13)	10,5(13)
	48(13)		
Moluscos e mariscos	89(14)	11(13,26)	110(13)
	93(26)		
	3(13)	0,4(26)	32(26)
Carne e vísceras	5(26)	0,7(13)	38(13)
	15(14)		
Óleos e gorduras	—	0,9(13,26)	—
	1,5(13,26)		1,5(13)
Frutos e legumes	2(13)	0,1(13,26)	5(13)
	7(14)		
Vinhos	—	0,3(13)	—
		0,6(26)	
Água		0,1(26)	
Ovos	4,5(13)	1,9(13)	35(13)
			45(26)
Sumos de frutos		0,3(13)	

Nota. — Os números entre parêntesis referem-se à lista de bibliografia.

### 3 — ESCOLHA DO ELECTRÓLITO

Os electrólitos citados no quadro III foram ensaiados, ou nas condições indicadas pelos autores ou com ligeiras variantes, por nos parecerem mais convenientes atendendo à experiência anterior.

Os resultados obtidos para os diversos electrólitos encontram-se no quadro IV, excepto os do hidróxido de potássio e do EDTA.

No hidróxido de potássio 0,1 M, o chumbo tem alto coeficiente de difusão; o cobre e cádmio reduzem-se, mas com pouca sensibilidade. A sua maior vantagem é o estanho não interferir na determinação do chumbo, vantagem não aproveitada por os electrólitos alcalinos (pH = 12) levantarem dificuldades quando as amostras provêm de ataques ácidos.

O electrólito de EDTA 0,1 M com azul-de-timol como indicador de pH (9,3) permite o doseamento de pe-

## Quadro III

Electrólitos suporte	Bibliografia	Observações
Cloreto amónio Amónia	1, 5, 6, 8, 9, 25, 30, 31, 38, 51, 52, 53, 54, 66, 67,	Ligeiras variantes de autor para autor dependendo do ataque das amostras, dos complexantes, do tipo de supressor de máximos. Permite dosear cobre, chumbo, cádmio e zinco.
EDTA	6, 11, 16, 22, 47, 48, 49	Ótimo electrólito para o cobre. Pela adição de ácido clorídrico ou hidróxido de potássio ou tampão específico é possível dosear também chumbo, zinco, bismuto, tálio, ferro e cádmio.
KOH ou NaOH	6, 25, 31, 43, 59, 67	Vantajoso para determinar baixos teores de chumbo, c/ ou s/trietanolamina. Pela adição de ácido cítrico ou piridina permite o doseamento doutros elementos como cobre, cádmio e zinco.
Tartarato de potássio Gelatina pH 4,5 ou 8,8	12, 17, 18, 20, 31, 32, 36, 41, 44, 55, 60, 61, 62	Permite dosear elevado número de elementos. Alguns autores empregam como agentes complexantes acetato de amónio, ou ácido cítrico.
Tiocianato de potássio Acetato de amónio	21, 37, 51, 56, 69, 71	Utilizado para dosear cádmio e zinco em produtos biológicos.
Cloreto de amónio Amónia Carbonato de amónio	57, 70	Empregado na determinação de vestígios de outros metais em alumínio.
Piridina Ácido clorídrico	5, 6, 7, 15, 28, 33, 42, 58, 59, 61	Utilizado na determinação de diversos catiões, em produtos de origem mineral numa maneira geral.
Acetato de sódio	29	Empregado para dosear vestígios de metais em EDTA.
Ácido perclórico	19, 45, 46	Serve para determinar cobre, chumbo, cádmio e zinco, adicionando ao electrólito ácido fosfórico ou tartarato de sódio.

quenas quantidades de cobre; no entanto, não é muito aconselhável para dosear os restantes elementos.

Da análise do quadro IV conclui-se que:

— No electrólito de cloreto de amónio e amónia com carboximetilcelulose, os coeficientes de difusão de alguns dos elementos são mais baixos do que nou-

tros electrólitos e o cobalto interfere na determinação do zinco;

— O electrólito de tiocianato de potássio e acetato de amónio tem o inconveniente de as tensões de onda média do cobre e chumbo serem muito próximas;

— O electrólito de cloreto de amónio, amónia e carbonato de amónio foi usado com carboximetilce-

Quadro IV

VALORES DAS TENSÕES DE ONDA MÉDIA E CORRENTES DE DIFUSÃO DE 5  $\gamma$  DE COBRE, CHUMBO CÁDMIO, ZINCO, NÍQUEL E COBALTO EM DIFERENTES ELECTRÓLITOS SUPORTE (TENSÕES DE ONDA MÉDIA EM RELAÇÃO AO ÂNODO DE PISCINA DE MERCÚRIO)

Electrólitos	Catiões						
	Cobre	Chumbo	Cádmio	Zinco	Níquel	Cobalto	
Acetato de sódio 0,1 M	id	0,52	0,14	0,36	0,55	0,36	0,58
	$\mu$ A						
	$E_{1/2}$	-0,20	-0,62	-0,79	-1,20	-1,20	-1,40
	Volt						
Piridina 0,25 M HCl 0,06 M gelatina 0,01 %	id	0,21	0,18	0,35	0,52	0,31	0,51
	$\mu$ A						
	$E_{1/2}$	-0,36	-0,52	-0,73	-1,13	-0,88	-1,18
	Volt						
NH <sub>4</sub> Cl 1,5 M NH <sub>4</sub> OH 0,5 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,1 M gelatina 0,01 %	id	0,33	0,18	0,40	0,58	0,36	0,66
	$\mu$ A						
	$E_{1/2}$	-0,35	-0,46	-0,66	-1,20	-0,99	-1,15
	Volt						
NH <sub>4</sub> Cl 1 M NH <sub>4</sub> OH 1 M c. m. c. 0,1 M	id	0,32	0,14	0,40	0,66	0,40	0,64
	$\mu$ A						
	$E_{1/2}$	-0,41	-0,39	-0,68	-1,23	-0,97	-1,16
	Volt						
Tiocianato de potássio 0,025 N Acetato de amónio 0,1 N pH = 4,6	id	0,27	0,24	0,36	0,55	0,29	0,56
	$\mu$ A						
	$E_{1/2}$	-0,47	-0,45	-0,61	-1,03	-0,73	-1,25
	Volt						
Tartarato de sódio 0,5 M gelatina 0,01 % pH = 8,8	id	0,33	0,12	0,16	0,21	—	0,35
	$\mu$ A						
	$E_{1/2}$	-0,26	-0,58	-0,72	-1,22	—	-1,40
	Volt						
Tartarato de sódio 0,5 M gelatina 0,01 % pH = 4,5	id	0,57	0,13	0,24	—	—	—
	$\mu$ A						
	$E_{1/2}$	-0,25	-0,60	-0,76	—	—	—
	Volt						
HCl O <sub>4</sub> 0,5 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> M	id	0,37	0,20	0,30	0,35	0,64	—
	$\mu$ A						
	$E_{1/2}$	-0,33	-0,73	-0,92	-1,36	-1,23	—
	Volt						

lulose e tem como principal inconveniente a interferência do cobalto na onda do zinco. Os valores dos coeficientes de difusão dos quatro catiões permitiriam facilmente a sua determinação;

— O emprego dos ácidos perclórico e fosfórico como

electrólito tem a vantagem de o estanho não interferir na determinação do<sup>8</sup> chumbo. Apesar de as tensões de onda média serem suficientemente afastadas, os valores dos coeficientes de difusão mostram ser menos sensível do que os métodos que se seguem;

— O electrólito de piridina e ácido clorídrico, dadas as suas possibilidades de complexação com o zinco e o cádmio, conduz a curvas polarográficas bem definidas e com coeficientes de difusão altos. O seu maior inconveniente reside no facto de o cobalto interferir na determinação do zinco e de o cobre e chumbo terem tensões de onda média muito próximas;

— No acetato de sódio 0,1 M os quatro catiões apresentam ondas de redução bem definidas, tensões de onda média suficientemente afastadas e coeficientes de difusão altos. Contrariamente ao que acontece

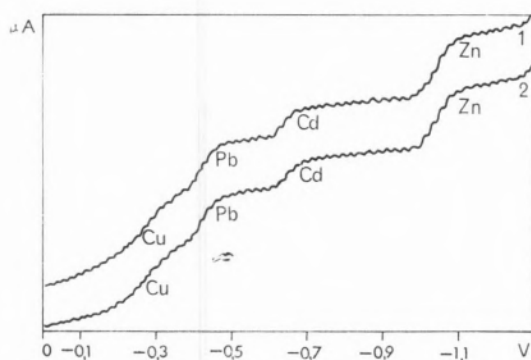


Fig. 1 — Polarograma no electrólito de piridina 0,25 M, ácido clorídrico 0,06 M e gelatina 0,01 %, sendo eléctrodo de referência o saturado de calomelanos. Sensibilidade 10  $\mu$ A.

Curva 1 — Contém 5  $\gamma$  de cobre, 5  $\gamma$  de chumbo, 5  $\gamma$  de cádmio e 5  $\gamma$  de zinco.

Curva 2 — A solução contém, além dos 4 catiões da curva 1, 20  $\gamma$  de ferro, cálcio, bário e estrôncio.

nos outros electrólitos, o cobalto não interfere na onda do zinco. O inconveniente maior deste método é a interferência do níquel na onda do zinco.

Os electrólitos seleccionados foram os dois últimos, sendo o de acetato de sódio mais aconselhável para determinação de vestígios e recorrendo-se ao de piridina sempre que existir níquel.

Estudaram-se as interferências nestes dois electrólitos e afinaram-se os métodos para utilização posterior.

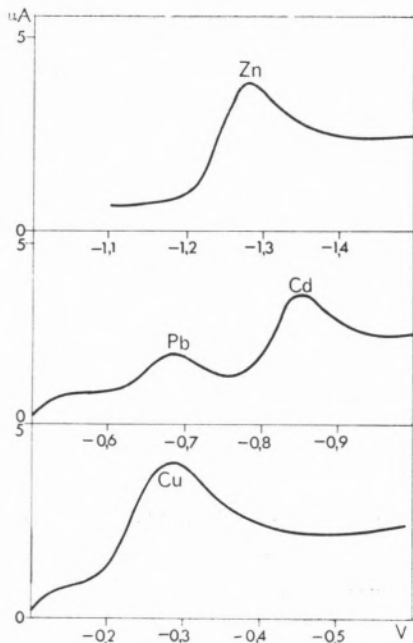


Fig. 2 — Polarograma em raios catódicos de 2  $\gamma$  de cobre, 2  $\gamma$  de chumbo, 2  $\gamma$  de cádmio e 2  $\gamma$  de zinco no electrólito de piridina em relação a um ânodo de piscina de mercúrio.

Sensibilidade:  $1,5 \times 10 \times 10 \times 10^{-3} \mu$ A

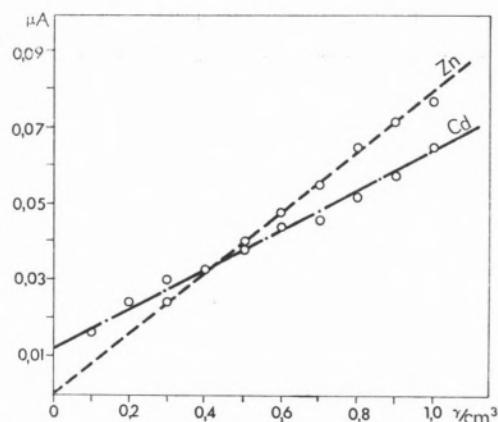


Fig. 3 — Curvas padrão de cádmio e zinco em piridina 0,25 M, ácido clorídrico 0,06 M e gelatina 0,01 % na zona de concentração de 0,1 a 1  $\gamma/cm^3$ .

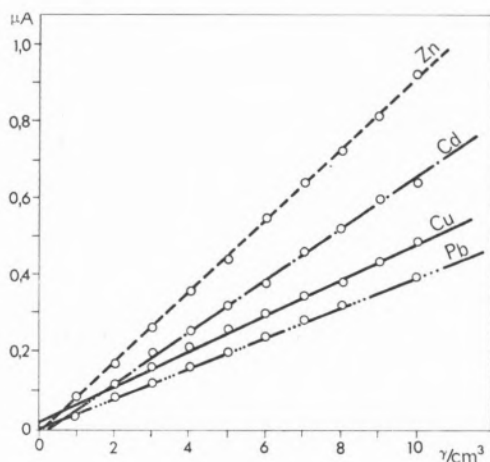


Fig. 4 — Curvas padrão de 1 a 10  $\gamma/\text{cm}^3$  de cobre, chumbo, cádmio e zinco em piridina 0,25 M, ácido clorídrico 0,06 M e gelatina 0,01 %.

### 3.1 — ELECTRÓLITO DE PIRIDINA

No electrólito de HCl 0,6 M, piridina 0,25 M e gelatina 0,01 % obtêm-se ondas polarográficas bem definidas para cobre, chumbo, cádmio e zinco, com tensões de onda média, respectivamente, de  $-0,275$ ,  $-0,415$ ,  $-0,650$  e  $-1,045$  volts em relação ao eléctrodo saturado de calomelanos (fig. 1) e de  $-0,36$ ,  $-0,52$ ,  $-0,73$  e  $-1,13$  volts em relação ao ânodo de piscina de mercúrio (fig. 6).

As tensões de corrente de pico para os mesmos cátions neste electrólito são, respectivamente,  $-0,40$ ,

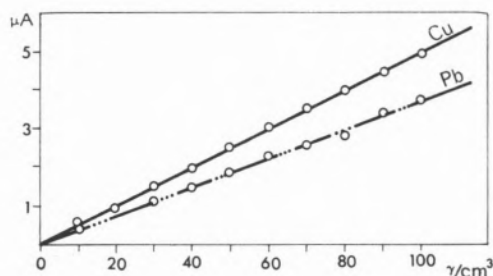


Fig. 5 — Curvas padrão de 10 a 100  $\gamma/\text{cm}^3$  de cobre e chumbo em piridina 0,25 M, ácido clorídrico 0,06 M e gelatina 0,01 %.

$-0,52$ ,  $-0,74$  e  $-1,18$  volts em relação a um ânodo de piscina de mercúrio, empregando a polarografia diferencial de raios catódicos (fig. 2).

Com o polarógrafo Radiometer PO4 podem dosear-se concentrações de cobre e chumbo de 1 a 100  $\gamma/\text{cm}^3$  com um desvio de 0,5 % e de cádmio e zinco de 0,1 a 10  $\gamma/\text{m}^3$  com um desvio de 1 a 0,5 %.

Se as determinações forem realizadas no polarógrafo diferencial de raios catódicos Southern-Davis, doseiam-se concentrações de cobre e zinco inferiores a 0,01  $\gamma$ , de cádmio da ordem dos 0,01  $\gamma$  e de chumbo 0,1  $\gamma$ .

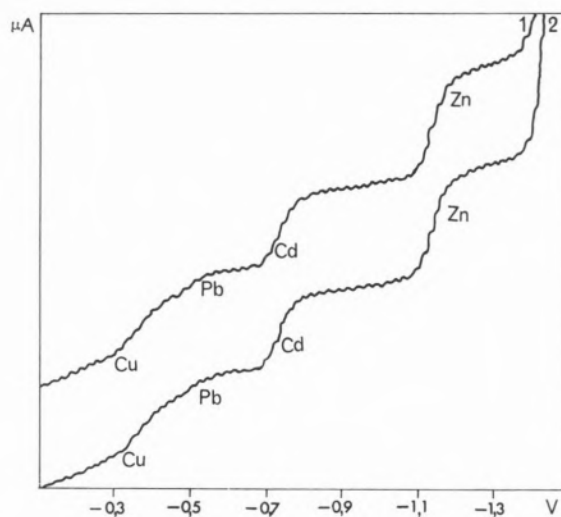


Fig. 6 — Curvas polarográficas de cobre, chumbo, cádmio e zinco em piridina 0,25 M e ácido clorídrico 0,06 M. Sensibilidade 2  $\mu\text{A}$ . Eléctrodo de referência: ânodo de piscina de mercúrio.

Curva 1 — Polarograma dum sintético destes metais.

Curva 2 — Polarograma do mesmo sintético com estanho, sendo evaporado à secura com ácido perclórico antes da adição do electrólito.

#### 3.1.1 — Técnica

Em balão de 10  $\text{cm}^3$  adicionam-se 0,6  $\text{cm}^3$  de HCl 1 M, 0,2  $\text{cm}^3$  de piridina, 0,5  $\text{cm}^3$  de gelatina 0,2 % e os volumes convenientes dos padrões ou da amostra. Perfaz-se o volume com água. A solução é passada para a célula polarográfica, desarejada com corrente de azoto e polarografada. Se a determinação polarográfica for



diferencial de raios catódicos, terá a passagem da corrente de azoto de ser devidamente controlada. O pH deste electrólito é 6.

Para o traçado das curvas padrão são feitas séries de padrões nas condições já indicadas (figs. 3, 4 e 5), sendo os desvios estudados, como é habitual, para os pontos médios das curvas.

### 3.1.2 — Interferências

Verificou-se não haver interferência de manganês, cálcio, magnésio, bário, estrôncio e fosfatos em concentrações cinquenta vezes superiores à dos elementos a dosear (quadro v). O cobalto interfere na determinação polarográfica do zinco.

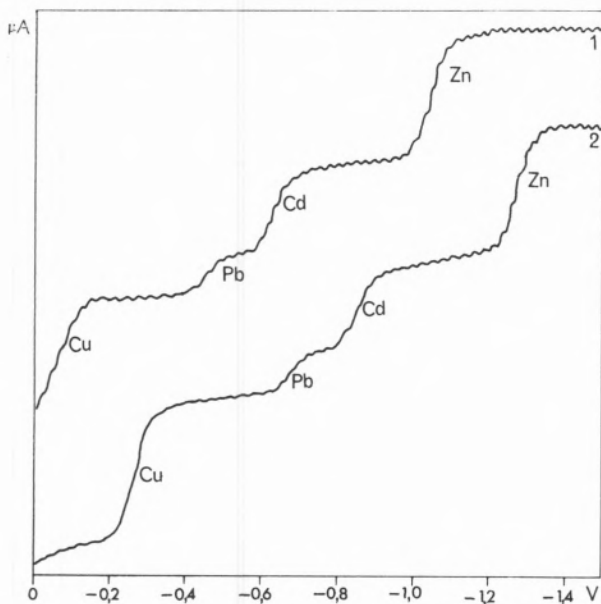


Fig. 7 — Curvas polarográficas em acetato de sódio 0,1 M em relação ao eléctrodo saturado de calomelanos e ao ânodo de piscina de mercúrio. Sensibilidade 10 µA.

Curva 1 — Eléctrodo de referência: calomelanos saturados  
Curva 2 — Eléctrodo de referência: ânodo de piscina de mercúrio.

O ferro para concentrações cinquenta vezes superiores à dos cations a dosear altera os valores das tensões de onda média destes, mas não modifica os valores das correntes de difusão, pelo que pode considerar-se como não interferente.

O estudo da interferência do estanho (quadro v) não pode fazer-se directamente com padrões por as suas

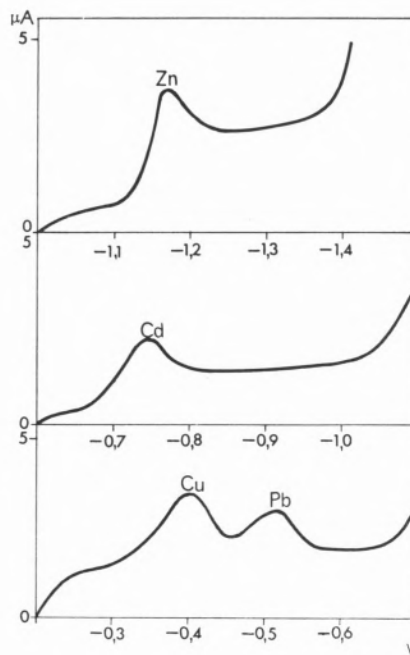


Fig. 8 — Polarograma em raios catódicos de 2 γ de cobre, 2 γ de chumbo, 2 γ de cádmio, 2 γ de zinco em acetato de sódio 0,1 M em relação a um ânodo de piscina de mercúrio.

Sensibilidade:  $1,5 \times 10 \times 10 \times 10^{-3} \mu A$

soluções estarem excessivamente ácidas (HCl 6 M), levando a correcção do pH das soluções contendo

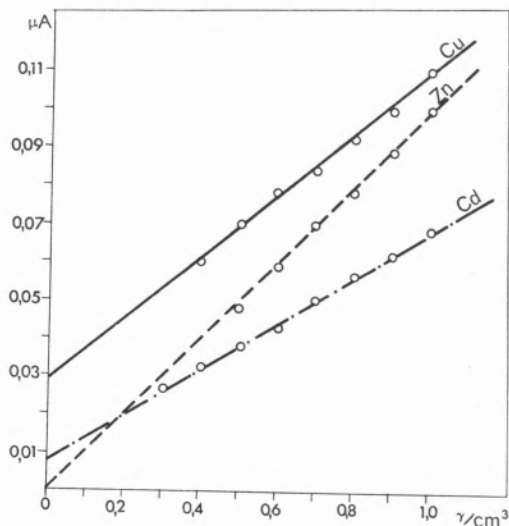


Fig. 9 — Curvas padrão de cobre, cádmio e zinco em acetato de sódio 0,1 M, na zona de concentração 0,1 a 1 γ/cm<sup>3</sup>.

## Quadro V

ESTUDO DE INTERFERÊNCIAS NA DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DE COBRE, CHUMBO, CÁDMIO E ZINCO NO ELECTRÓLITO DE PIRIDINA 0,25 M, ÁCIDO CLORÍDRICO 0,06 M E GELATINA 0,01% (TENSÕES EM RELAÇÃO A UM ÂNODO DE PISCINA DE MERCÚRIO)

Interferentes $\gamma/\text{cm}^3$	Catiões ( $5 \gamma/\text{cm}^3$ )	Cobre		Chumbo		Cádmio		Zinco	
		id $\mu\text{A}$	$E_{1/2}$ Volt	id $\mu\text{A}$	$E_{1/2}$ Volt	id $\mu\text{A}$	$E_{1/2}$ Volt	id $\mu\text{A}$	$E_{1/2}$ Volt
S/ interferentes		0,21	-0,36	0,18	-0,52	0,35	-0,73	0,52	-1,13
Níquel	5	0,21	-0,36	0,18	-0,52	0,35	-0,73	0,52	-1,13
	50	0,21	-0,36	0,18	-0,52	0,35	-0,73	0,52	-1,13
Cobalto	5	0,21	-0,36	0,16	-0,52	0,35	-0,73	1,04	-1,17
	50	0,21	-0,36	0,18	-0,52	0,35	-0,73	6,0	-1,18
Ferro	5	0,21	-0,36	0,18	-0,52	0,35	-0,73	0,52	-1,13
	50	0,21	-0,28	0,18	-0,44	0,35	-0,64	0,52	-1,03
Manganês	5	0,21	-0,36	0,18	-0,52	0,35	-0,73	0,52	-1,13
	50	0,21	-0,36	0,18	-0,52	0,35	-0,73	0,52	-1,13
Cálcio ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) ou magnésio	5	0,21	-0,36	0,18	-0,52	0,35	-0,73	0,52	-1,13
	50	0,21	-0,36	0,18	-0,52	0,35	-0,73	0,52	-1,13
Bário ou estrôncio	5	0,21	-0,36	0,18	-0,52	0,35	-0,73	0,52	-1,13
	50	0,21	-0,36	0,18	-0,52	0,35	-0,73	0,52	-1,13

estanho à alteração do electrólito-suporte. A interferência do estanho na onda do chumbo é corrigida se o estanho estiver na forma de  $\text{Sn}^{4+}$ .

Consegue eliminar-se estanho na forma tetravalente pela evaporação à secura das respectivas soluções padrão com ácido perclórico. Padrões e amostras são levados à secura com  $0,5 \text{ cm}^3$  de  $\text{HClO}_4$  e o resíduo que se obtém é dissolvido no electrólito, perfazendo-se  $10 \text{ cm}^3$  com água bidestilada.

Passa-se a solução à célula polarográfica, desareja-se com corrente de azoto durante o tempo conveniente e polarografa-se como é habitual.

Na fig. 6 verifica-se que as intensidades da corrente de difusão dos quatro catiões não sofreram alteração

devido ao emprego do  $\text{HClO}_4$  e que o estanho não interfere na onda do chumbo.

## 3.2 — ELECTRÓLITO DE ACETATO DE SÓDIO

Com acetato de sódio 0,1 M a pH 6,8 formam-se ondas polarográficas bem definidas e de fácil leitura para cobre, chumbo, cádmio e zinco, sendo as respectivas tensões de onda média de -0,5, -0,445, -0,625 e -1,035 volt em relação ao eléctrodo saturado de calomelanos e de -0,26, -0,68, -0,85 e -1,265 volt em relação ao ânodo de piscina de mercúrio (fig. 7).

Para os mesmos catiões as tensões da corrente de pico em polarografia diferencial de raios catódicos são,

respectivamente, de  $-0,27$ ,  $-0,68$ ,  $-0,85$  e  $-1,27$  volt em relação a um ânodo de piscina de mercúrio (fig. 8). Com o polarógrafo Radiometer PO4 podem dosear-se concentrações de cobre, cádmio e zinco de  $0,1$  a  $10 \gamma/\text{cm}^3$  com um desvio de  $0,5$  a  $1\%$  e teores de chumbo de  $1$  a  $100 \gamma/\text{cm}^3$  com um desvio inferior a  $0,5\%$ .

No polarógrafo diferencial de raios catódicos Southern-Davis é possível a determinação de teores do cobre, cádmio e zinco inferiores a  $0,01 \gamma$  e de chumbo da ordem dos  $0,01 \gamma$ .

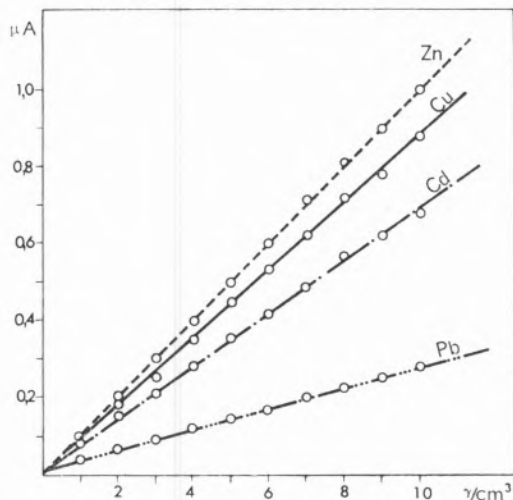


Fig. 10 — Curvas padrão de  $1$  a  $10 \gamma/\text{cm}^3$  de cobre, chumbo, cádmio e zinco, em acetato de sódio  $0,1 \text{ M}$ .

### 3.2.1 — Técnica

Em balão de  $10 \text{ cm}^3$  é adicionado  $1 \text{ cm}^3$  de  $\text{Na COO CH}_3 \text{ M}$  e os volumes convenientes dos padrões ou da amostra. Perfaz-se o volume com água bidestilada. A solução é passada para a célula polarográfica, desarejada com corrente de azoto e polarografada. Como já foi dito, se a determinação for feita no polarógrafo diferencial de raios catódicos, terá a passagem de corrente de azoto de ser devidamente controlada.

Para o traçado das curvas padrão são feitas séries de padrões nas condições já indicadas (figs. 9, 10 e 11), sendo os desvios estudados como se referiu anteriormente.

### 3.2.2 — Interferências

Manganês, cálcio, magnésio, bário, estrôncio e fosfatos em concentrações cinquenta vezes superiores à

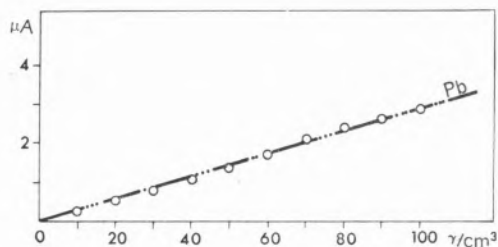


Fig. 11 — Curva padrão de  $10$  a  $100 \gamma/\text{cm}^3$  de chumbo em acetato de sódio  $0,1 \text{ M}$ .

dos catiões a dosear não interferem nestas determinações (quadro vi). O ferro desloca as tensões de onda média, mas não interfere, assim como concentrações de cobalto dez vezes superiores às de zinco. O níquel interfere na determinação do zinco.

Idênticamente ao que se passa no electrólito de piridina, evita-se a interferência do estanho na determinação do chumbo pelo emprego de ácido perclórico.

As correntes de difusão de cobre, chumbo, cádmio e zinco não se alteram pelo uso de ácido perclórico (fig. 12) e o estanho na forma de  $\text{Sn}^{4+}$  também não vai interferir na determinação do chumbo como já foi dito.

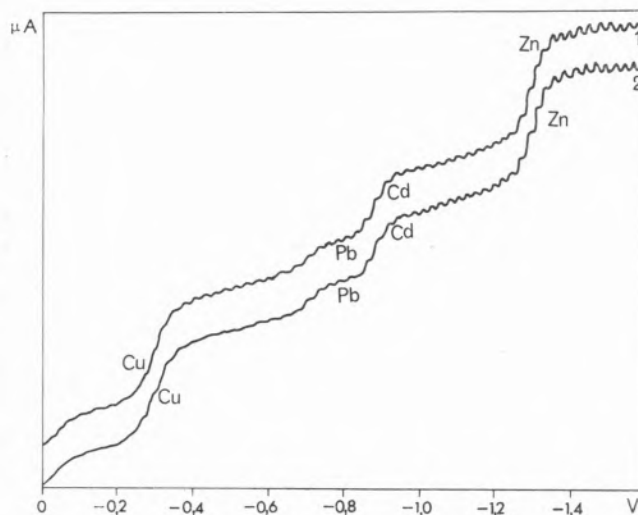


Fig. 12 — Curvas polarográficas de  $5 \gamma$  de cobre, chumbo, cádmio e zinco em acetato de sódio  $0,1 \text{ M}$ . Sensibilidade  $5 \mu\text{A}$ . Electrodo de referência: ânodo de piscina de mercúrio.

Curva 1 — Polarograma dum sintético destes metais.

Curva 2 — Polarograma do mesmo sintético contendo estanho e tendo sido evaporado à secura com ácido perclórico, antes da adição do electrólito suporte.

## Quadro VI

ESTUDO DE INTERFERÊNCIAS NA DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DE COBRE, CHUMBO, CÁDMIO E ZINCO NO ELECTRÓLITO DE ACETATO DE SÓDIO 0,1 M (TENSÕES EM RELAÇÃO A UM ÂNODO DE PISCINA DE MERCÚRIO)

Interferentes p. p. m.	Catiões (5 $\gamma/cm^3$ )	Cobre		Chumbo		Cádmio		Zinco	
		id $\mu A$	$E_{1/2}$ Volt	id $\mu A$	$E_{1/2}$ Volt	id $\mu A$	$E_{1/2}$ Volt	id $\mu A$	$E_{1/2}$ Volt
S/ interferentes		0,52	-0,20	0,14	-0,62	0,36	-0,79	0,55	-1,20
Níquel	5	0,52	-0,20	0,14	-0,62	0,36	-0,79	0,92	-1,20
	50	0,52	-0,20	0,14	-0,62	0,36	-0,79	4,0	-1,21
Cobalto	5	0,52	-0,20	0,14	-0,62	0,36	-0,79	0,55	-1,20
	50	0,52	-0,20	0,14	-0,62	0,36	-0,79	—	—
Ferro	5	0,52	-0,20	0,14	-0,62	0,36	-0,79	0,55	-1,20
	50	—	—	0,14	-0,70	0,36	-0,86	0,55	-1,27
Manganês	5	0,52	-0,20	0,14	-0,62	0,36	-0,79	0,55	-1,20
	50	0,52	-0,20	0,14	-0,62	0,36	-0,79	0,55	-1,20
Cálcio ( $PO_4^{3-}$ ) ou magnésio	5	0,52	-0,20	0,14	-0,62	0,36	-0,79	0,55	-1,20
	50	0,52	-0,20	0,14	-0,62	0,36	-0,79	0,55	-1,20
Bário ou estrôncio	5	0,52	-0,20	0,14	-0,62	0,36	-0,79	0,55	-1,20
	50	0,52	-0,20	0,14	-0,62	0,36	-0,79	0,55	-1,20

## 3.3 — DISCUSSÃO DOS VALORES OBTIDOS

Para dosear cobre, chumbo, cádmio e zinco pode empregar-se ou o electrólito de piridina ou de acetato de sódio. Este último é preferível em idênticas condições, por as curvas serem mais bem definidas e o método mais sensível.

No caso de a amostra conter níquel, terá de se empregar o electrólito de piridina para dosear zinco, utilizando-se nos restantes casos o electrólito de acetato de sódio. Pode usar-se um electrólito de acetato com sulfocianato (4) e determinar o zinco em presença de níquel, mas não reconhecemos vantagens a este método em relação ao da piridina.

Como já vimos, elimina-se a interferência do estanho

no doseamento do chumbo em ambos os electrólitos oxidando aquele com ácido perclórico.

Quando as quantidades de ferro da amostra são superiores às permitidas nos dois métodos, é este extraído com éter etílico ou propílico (40). Despreza-se a fase orgânica e leva-se à secura com ácido perclórico a fase aquosa, o resíduo é dissolvido no electrólito e procede-se como é usual.

## 4 — RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

## CONCLUSÃO

Estes métodos foram utilizados no doseamento de vestígios metálicos em diversos produtos alimentares. A destruição da matéria orgânica faz-se por via húmida

Quadro VII

Catiões	Cobre		Chumbo		Cádmio		Zinco	
	p. p. m.	p. p. m.	p. p. m.	p. p. m.	p. p. m.	p. p. m.	p. p. m.	p. p. m.
Produto	Ad.	Enc.	Ad.	Enc.	Ad.	Enc.	Ad.	Enc.
Carne de porco	0	3,2	0	0	0	0	0	0
	40	43	80	72	40	40,4	40	48,2
Conserva de cavala	0	49,4	0	0	0	0	0	5,9
	40	88	80	80	40	40	40	46
Pera	0	6,6	0	0	0	0	0	0
	40	46,5	80	70	40	40	40	40
Ovos	0	38,6	0	0	0	0	0	19,5
	40	79,2	80	73	40	39,6	40	59,5

Nota. — Valores obtidos com o polarógrafo Radiometer PO 4.

com uma mistura de ácido nítrico e perclórico (1:1) em balão de Kjeldahl, adicionando-se previamente à solução três gotas de antiespumante (41). Este tipo de ataque é muito rápido, pois, partindo-se de 5 g de amostra, obtém-se uma solução mineralizada em menos de 3 horas.

A amostra é passada a balão e perfaz-se o volume com água bidestilada. Se a solução mineralizada aparece com precipitado no Kjeldahl, leva-se esta à secura e redissolve-se com ácido nítrico, de modo que a solução final fique com uma concentração 1,4 N em HNO<sub>3</sub>. Se não se procede deste modo, surgem perdas de chumbo, como se verifica no quadro VII em que só uma das amostras sofreu este tratamento.

Destas são retiradas tomas que se levam a secura com 0,5 cm<sup>3</sup> de HCl O<sub>4</sub> a 70 %. O resíduo obtido é dissolvido com o electrólito e perfaz-se o volume de 10 cm<sup>3</sup>; passa-se à célula polarográfica e procede-se como é habitual.

Para verificação dos métodos propostos fizeram-se os seguintes ataques:

- tomas do produto alimentar;
- tomas do produto alimentar contaminadas com os catiões a dosear;
- Tomas do produto alimentar contaminadas com os catiões a dosear e também com os possíveis interferentes;
- só os catiões a dosear.

Os resultados obtidos são bastante concordantes e

encontram-se indicados no quadro VII os valores correspondentes a quatro tipos de amostras diferentes. Dos produtos ensaiados — conservas de peixe, frangos, carnes frescas, legumes e suas conservas, frutas e suas conservas, ovos, alimentos compostos para alimentação de animais —, só encontrámos sérias dificuldades com as conservas de peixe de fabrico muito antigo e com as rações de animais.

Nas conservas de peixe de fabrico antigo é a concentração elevada de ferro que provoca o deslocamento das tensões de onda média verificadas e ligeira interferência no doseamento de cobre e chumbo. Se se dá interferência do ferro, extrai-se este com éter sulfúrico e procede-se como já foi indicado. No segundo caso (rações) a presença de quantidades excessivas de fósforo e talvez ainda outras causas provocam a formação de precipitados abundantes que dificultam a determinação. Este problema é já nitidamente mais grave e está em via de resolução com uma variação de pH do electrólito. As condições de trabalho passam a ser totalmente diferentes das focadas neste estudo.

## BIBLIOGRAFIA

1. Allsopp, W. E. e Arthur, T. E., *Anal. Chem.*, **23**, 1883 (1951).
2. Bertrand, D., *Ann. Nutr. Aliment.*, **18** (1), A<sub>1</sub> a A<sub>19</sub> (1964).
3. Brezina, M. e Zuman, P., «Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy», 1.<sup>a</sup> ed., Interscience Publishers, New York, 1958.
4. Marti, F. B., Andreu, R. G. e Pérez, P. C., *Inform. Quím. Anal.*, **18**, 31 (1964).  
Marti, F. B., Andreu, R. G. e Pérez, P. C., *Anal. Abstr.*, **12**, 3209 (1965).
5. Bush, E. L., *Analyst*, **88**, 614 (1963).
6. Bush, E. L. e Workman, E. J., *Analyst*, **90**, 346 (1965).
7. Calvin, M. e Bailes, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 948 (1946).
8. Clark, R. T., *Analyst*, **85**, 245 (1960).
9. Le Clerc, A. M. e Deligné, C., *Ann. Fals. Expert. Chi'm*, **625**, 6 (1961).
10. Compton, M., «Copper in Foods», Circular F. S. H. 13/58, England and Wales, 1958.
11. Conradi, G. e Kopanica, M., *Chem. Anal.*, **53**, 4 (1964).
12. Cozzi, D., *Anal. Chim. Acta*, **4**, 204 (1950).
13. Domange, L., «Mise au Point de Chimie Analytique Pure et Appliquée et d'Analyse Bromatologique», 1.<sup>a</sup> série, Masson et Cie., Paris, 1953, p. 5.
14. Fabre, R. e Truhaut, R., «Précis de Toxicologie», vols. 1 e 2, Soc. Ens. Supérieure, Paris, 1960.
15. Faucherre, J. e Petifaux, C., *Bull. Soc. Chim. France*, **347** (1965).
16. Furness, K., Grawshaw, P. e Davis, W. C., *Analyst*, **74**, 629 (1949).



17. Fujinaga, T., Ishibashi, M. e Yamashita, K., *Japan Analyst*, **11**, 1122 (1962).  
Fujinaga, T., Ishibashi, M. e Yamashita, K., *Anal. Abstr.*, **11**, 1626 (1964).
18. Fujinaga, T. e Miyoshi, K., *J. Chem. Soc. Japan*, **84**, 46 (1963).  
Fujinaga, T. e Miyoshi, K., *Anal. Abstr.*, **12**, 2740 (1965).
19. Goode, G. C. e Campbell, M. C., *Anal. Chim. Acta*, **27**, 422 (1962).
20. Groenewald, I. D., *Analyst*, **89**, 140 (1964).
21. Hibbits, J. O. e Coopers, S., *Anal. Chem.*, **26**, 1119 (1954).
22. Hinsvark, O. N., Houf, W. H., Wittews, S. H. e Sell, H. M., *Anal. Chem.*, **26**, 1202 (1954).
23. Hinton, C. L., «Contrôle des Substances Ajoutées aux Aliments au Royaume Uni», Collection FAO, Cahier n.º 2, Rome, 1960.
24. Jacobs, M. B., «The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents», Interscience Publishers Inc., New York, 1960.
25. Jessop, G., *Nature*, **158**, 59 (1946).
26. Kohn-Abrèst, E., «Précis de Toxicologie», 3.<sup>a</sup> ed. rev., G. Doin et Cie., Paris, 1962.
27. Kolthoff, I. M. e Lingane, J. J., «Polarography», 2.<sup>a</sup> ed., vol. 2, Interscience Publishers Inc., New York, 1955.
28. Krivis, A. F., Gazda, E. S., Supp., G. R. e Robinson, M. A. *Anal. Chem.*, **35**, 966 (1963).
29. Lavrova, O. Y. e Dyatlova, N. U., *Ref. Zh. Khim.*, **19 GDE**, (7), *Abstr. N.º 7 G 154* (1964).  
Lavrova, O. Y. e Dyatlova, N. U., *Anal. Abstr.*, **12**, 1217 (1965).
30. Lingane, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2099 (1939).  
Lingane, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 919 (1945).
31. Lingane, J. J., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **15**, 583 (1943).  
Lingane, J. J., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **16**, 147 (1944).  
Lingane, J. J., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **18**, 429 (1946).
32. Lingane, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 866 (1943).
33. Lingane, J. J. e Kerlinger, H., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **13**, 77 (1941).
34. Massy, R. (Rapporteur), *Ann. Fals. Fraudes*, **43**, 210 (1950).
35. Meites, L., «Polarographic Techniques», 1.<sup>a</sup> ed., Interscience Publishers, Inc., New York, 1955.
36. Meites, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3269 (1949).
37. Meites, L. e Meites, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 177 (1951).
38. Menzel, R. G. e Jackson, M. L., *Anal. Chem.*, **23**, 1861 (1951).
39. Milner, G. W. C., «The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes», 1.<sup>a</sup> ed., Longmans, Green and Co., London, 1958.
40. Morrison, G. H. e Freiser, H., «Solvent Extraction in Analytical Chemistry», 2.<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
41. Nangniot, P., *Chim. Anal. (Paris)*, **47**, 592 (1965).
42. Nyman, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3575 (1953).
43. Omang, S. H. e Wetlesen, C. U., *Anal. Chim. Acta*, **30**, 60 (1964).
44. Parry, E. P. e Yakubik, M. G., *Anal. Chem.*, **26**, 1294 (1954).
45. Pats, R. G. e Semochkina, T. V., *Ref. Zh. Khim.*, **19 GDE 13**, *Abst. 136-167* (1963).  
Pats, R. G. e Semochkina, T. V., *Anal. Abstr.*, **11**, 1202 (1964).
46. Pats, R. G., Tsfasman, B. S. e Semochkina, T. V., *Zarod. Lab.*, **29**, 395 (1963), *Anal. Abstr.*, **11**, 1201 (1964).
47. Pecsok, R. L., *Anal. Chem.*, **25**, 561 (1953).
48. Pohl, F. A., *Z. Anal. Chem.*, **197**, 193 (1963).
49. Pribil, R., Roubal, Z., Zabranski e Sratek, E., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **16-17**, 554 (1951-1952).  
Pribil, R., Roubal, Z., Zabranski e Sratek, E., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **16-17**, 559 (1951-1952).
50. Pugsley, L. I., «Contrôle des Substances Ajoutées aux Aliments au Canada», Collection FAO, Cahier n.º 1, Rome, 1959.
51. Reed, J. T. e Cumming, R. W., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **12**, 489 (1940).
52. Ripan, R. e Pop, G., *Rev. Chim. (Bucharest)*, **14**, 411 (1963).  
Ripan, R. e Pop, G., *Anal. Abstr.*, **11**, 3517 (1964).
53. Roberston, G., *Analyst*, **89**, 368 (1964).
54. Romano, A., Turazan, J. e Polito, M. V., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **48**, 1066 (1965).
55. Rosenfel, A. S., *Chem. Abstr.*, **58**, 12 294 (1963).
56. Scott, B. A., *Analyst*, **73**, 613 (1948).
57. Semerano, G. e Capitano, V., *Mikrochem.*, **30**, 71 (1942).
58. Sharma, V. K. e Ganr, J. N., *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 321 (1965).
59. Silva, M. T. A., Soares, M. I., Silvério, M. J. e Guint, P., «Estudos de Química», n.º 1, Instituto Nacional de Investigação Industrial, Lisboa, 1965, p. 77.
60. Spalenka, M., *Z. Anal. Chem.*, **126**, 49 (1943).  
Spalenka, M., *Z. Anal. Chem.*, **128**, 42 (1947).
61. Stout, P. R., Levy, J. e Williams, L. C., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **10**, 129 (1938).
62. Suchy, K., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **3**, 354 (1931).
63. Taylor, J. K. e Smith, R. E., *Anal. Chem.*, **22**, 495 (1950).
64. Truffert, L., *Ann. Fals. Fraudes*, **43**, 219 (1950).
65. Truhaut, R., «Contrôle des Substances Ajoutées aux Aliments en France», Collection FAO, Cahier n.º 6, Rome, 1963.
66. Virf, L. e Makai, V., *Anal. Abstr.*, **12**, 2535 (1965).  
Virf, L. e Makai, V., *Anal. Abstr.*, **12**, 2134 (1965).
67. Visitin, B., Monteviolo, S. e Giuseppi, S. A., *Anal. Abstr.*, **12**, 3575 (1965).
68. Walters, J. I. e Kolthoff, I. M., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **16**, 187 (1944).
69. Weiss, D., *Z. Anal. Chem.*, **204**, 102 (1964).
70. Zotta, M., *Gazz. Chim. Ital.*, **78**, 143 (1948).
71. Zuman, P., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **15**, 1112 (1950).
72. — «The Lead in Foods Regulations, Food and Drugs Composition», England and Wales, N.º 1931, 1961.

#### ABSTRACT

Methods are described for cadmium, lead, copper and zinc determination in foods by normal and cathode ray polarography. Sodium acetate and pyridine chloride are the two suitable supporting electrolytes for these determinations. Calcium, magnesium, barium, strontium, phosphate, manganese, nickel, cobalt and tin do not interfere at concentrations below fifty fold the copper, lead, cadmium and zinc ones. The methods give limits of detection of 0,2 p.p.m. for each element with 5 g food sample.



Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the M. Sc. degree and the D. I. C. December 1967

Received for publication 19. March. 1968

## THE TURBULENT AXISYMMETRIC WALL JET

J. C. M. GALVÃO TELES (<sup>1</sup>)

Imperial College of Science and Technology  
Mechanical Engineering Department  
London S. W. 7

*An investigation on an axisymmetric wall jet with and without a temperature difference is described. A calculation procedure is devised and described to predict the rate of growth, maximum velocity decay and adiabatic wall effectiveness based on a knowledge of the conditions at the slot. The effect of slot Reynolds number and temperature on the hydrodynamic quantities is investigated and the validity of the law of the wall and of a defect law is discussed. The experimental temperature profiles are shown to be non-similar and the effect of the value of the slot temperature and of the shape of the slot temperature profile on the adiabatic wall effectiveness are shown.*

## 1 — INTRODUCTION

The flow configuration resulting from the injection of a fluid, along a smooth surface, in a quiescent environment, is usually termed a «wall jet». Different jet-surface combinations can be imagined, for example:

- (i) a two-dimensional jet emerging tangentially, or otherwise, to a flat plate or any surface with or without longitudinal curvature (two-dimensional plane wall jet),
- (ii) jet emerging on a surface possessing transverse curvature, i. e. the flow injected through an annular slot and developing co-axially about a cylinder (axisymmetric wall jet),
- (iii) axisymmetric jet impinging normal to a solid surface (radial wall jet).

If a temperature difference is present, the process is called «film heating» or «film cooling», depending on whether the jet temperature is higher or lower than the ambient; film cooling finds application in rocket and jet engines. A measure of the efficacy of the process is the effectiveness,  $\eta$ , defined as

$$\eta = \frac{\Delta T_w}{\Delta T_c} \quad (1.1)$$

Where  $\Delta T_w$  is the temperature difference between the wall and the ambient and  $\Delta T_c$  between the injected fluid and the ambient. In the present investigation the maximum temperature at the plane of slot exit,  $T_{cm}$ , was used to characterize the temperature of the jet; equation (1.1) becomes

$$\eta = \frac{\Delta T_w}{\Delta T_{cm}} \quad (1.2)$$

The use of the temperature obtained from a slot enthalpy-average could alternatively have been used; it would be of more physical significance. The definition of equation (1.2) was preferred because it is of more engineering interest and because the quantities involved are easier to measure; one of its drawbacks is that

(<sup>1</sup>) Present address:

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO  
Núcleo de Estudos de Engenharia Mecânica  
Lisboa - Portugal

it is a characteristic of the apparatus but, as no comparison with the measurements of other authors is here intended, this is not relevant. It is noticed in passing that, in a semi-logarithmic representation of the effectiveness decay (see Fig. 19), the two definitions lead to parallel curves, equation (1.2) giving a lower value for  $\tau$ . In the present investigation, heat transfer to or from the wall is not considered, so that equation 1.2 implicitly refers to an adiabatic wall and to the adiabatic-wall effectiveness.

The present investigation is concerned with the axisymmetric wall jet with and without temperature difference, and an experimental investigation was carried out to determine the characteristics of the velocity and temperature fields. Based on the measurements obtained, the similarity of the velocity profiles (using  $y \frac{1}{2}$  and  $u_m$  as length and velocity scales) is first discussed in section 4.1. The growth rates of the inner and outer layer — respectively the region from the wall up to the point of maximum velocity and from this point to the edge of the boundary layer — are then examined, and the effect of the slot geometry, slot Reynolds number (defined with the momentum averaged velocity and the slot height  $y_0$ ) and slot temperature on those quantities is discussed; the effect of the same factors on the maximum velocity decay is also considered.

The values of shear stress, determined in the manner suggested by CLAUSER (5), are compared with the measurements for the axisymmetric wall jet of STARR & SPARROW (35), obtained using the hot film technique; they are also compared with results for the plane jet obtained using the hot film, the Preston Tube (27) and the integral momentum equation. The values of  $\sigma_s$  obtained from the Clauser plot are used to represent the velocity profiles on the  $(u^+, y^+)$  form and the validity of the law of the wall is discussed. The effect of the slot Reynolds number on the velocity profiles is also presented and the existence of a defect law is discussed. A short reference is made to the wall static pressure distribution.

Concerning the energetic problem, the similarity of the temperature profiles is first examined in section 4.2. The measurements of the adiabatic wall effectiveness are then presented and the effect on  $\tau$  of the slot Reynolds number and slot temperature is examined. The influence of the slot temperature profile is also discussed.

In section 5 a prediction procedure, of the integral type, is developed to describe the hydrodynamic and energetic properties, in the region downstream of the potential core, of two-dimensional turbulent wall jet flows in stagnant surroundings. The hydrodynamic model is presented in section 5.1.1. It is based upon that of Reference (7) and both approximate and numerical solutions are given; the procedure is extended to include effectiveness in section 5.1.2. In section 5.2 the prediction procedure is generalized to the axisymmetric case, the hydrodynamic and energetic problems being treated separately in sections 5.2.1 and 5.2.2. Comparisons of predictions and experiment for both the plane and axisymmetric wall jets are presented in section 5.3.

## 2 — REVIEW OF PAST WORK

The experimental work on wall jet flows will be reviewed in section 2.1 and the theoretical one in section 2.2.

### 2.1 — EXPERIMENTAL WORK

The two-dimensional and radial wall jet will be considered in section 2.1.1 and the axisymmetric one in section 2.1.2.

#### 2.1.1 — Two dimensional and radial wall jet flows

The two-dimensional wall jet on a flat plate (plane wall jet) has received most attention in the past; the earliest experiment seems to have been carried out by FÖRTHMANN (11), in 1934, and mean-velocity profiles were presented for distances along the plate ranging from 20 to 33 slot heights. Detailed information on mean-velocity profiles, rate of growth and maximum velocity decay was presented later by SIGALLA (31, 32) (1958) for  $x/y_0$  from 3.2 to 64; BRADSHAW & GEE (3) (1960) for 340 to 800, SEBAN & BACK (29) (1961) for 2.4 to 73, SCHWARZ & COSART (28) (1961) for 25 to 70, MATHIEU & TAILLAND (21) (1961) for 15 to 190 and GARTSHORE & HAWALESHKA (12) (1964) for 20 to 124. In the paper of MYERS, SCHAUER & EUSTIS (23) (1961), detailed information on the mean-velocity profiles is not reported, but the maximum velocity decay and growth rate are presented for a range of distances along the plate from 12 to 180. In all the above experiments the velocities were obtained from

the measurements of a total head probe — except in Reference (28) where a hot wire was used — and the injection was tangential to the plate. More information on the hydrodynamic quantities mentioned is available from MATHIEU (20) (1961), for values of  $x/y_c$  up to 140, in an experiment where the angle of incidence of the jet on the plate ranges from  $7^\circ$  to  $30^\circ$  and from ESKINAZI & KRUKA (10) (1962), for 18 to 465 slot widths, in an investigation on the more general problem of the tangential injection in the presence of a free stream.

Examination of the data mentioned above shows that the outer layer of the non-dimensional velocity profiles — using  $(y \frac{1}{2} - y_m)$  and  $u_m$  as length and velocity scales — are similar; they fall on the same curve for the different experiments except near the edge of the layer, where the high turbulence level makes measurements uncertain. The inner layer of the profiles, non-dimensionalised with  $y \frac{1}{2}$  and  $u_m$ , shows a definite departure from similarity in the experiments of MATHIEU & TAILLAND (21) and GARTSHORE & HAWALESKA (12); this is not noticed in the data of the other authors because of the experimental inaccuracy (a discussion on this point is presented in section 4.4.1 of the present work). The rate of growth of the outer layer is reported to be linear by the different authors but there is poor agreement concerning the slope; the values of MYERS *et al.* (23) are 15% higher than those of GARTSHORE & HAWALESKA (12) and 30% higher than those of SCHWARZ & COSART (28). The values for the maximum velocity decay given by References (12), (23) and (31) agree within about 15%. Measurements of the wall shear stress have been performed by SIGALLA (31) and ESKINAZI & KRUKA (10) by means of a Preston Tube (27) (using Preston's pipe calibration); BRADSHAW & GEE (3) used a surface tube, MYERS *et al.* (23) a hot film technique and MATHIEU & TAILLAND (22) have extrapolated the turbulent shear stress profile, obtained by means of a hot-wire, to the wall. Analytical methods have been used by SEBAN & BACK (29) and SCHWARZ & COSART (28); the first assumed the existence of a region of constant shear stress in the inner part of the flow and the second used the integral momentum equation.

Examination of the data shows that an expression of the form

$$\sigma_s = p R_m^{-q} \quad (2.1)$$

was proposed by SIGALLA (31) with the values 0.0282 and 0.25 for  $p$  and  $q$ , by BRADSHAW & GEE (3) with the values 0.0157 and 0.182 and by MATHIEU & TAILLAND (22) with 0.0225 and 0.25. This means that the values of Sigalla are nearly 6% lower than those of Bradshaw and Gee (the agreement is said by these last authors to be fortuitous since they show that the calibration of the Preston Tube for a plane wall jet falls between Preston's pipe calibration and the one for the boundary layer) and that the values of Mathieu are lower than those of Sigalla by about 20% when  $R_m$  is  $10^4$ . The measurements of MYERS *et al.* (23) are 15% higher than Sigalla's and 50% lower than those of Schwarz and Cosart; the last difference is not significant as the use of the integral momentum equation to find the wall shear stress in a wall jet (in still surroundings) is subject to large errors, as Reference (12) quotes. Some of the values mentioned above are plotted in Figure 12b of the present work.

The determination of the turbulent shear stress profiles, using a hot-wire, was performed by BRADSHAW & GEE (3), MATHIEU & TAILLAND (22), MATHIEU (20) and ESKINAZI & KRUKA (10); the first two have shown that the shear stress is not zero at the point of maximum velocity, showing a dependence of the inner and outer layer.

Of the works mentioned above only two have used a wall jet with a temperature difference; MATHIEU (20) and SEBAN & BACK (29) present velocity profiles and the latter also displays measurements of the adiabatic wall effectiveness. More information on  $\tau_i$  is given by WHITELAW (36) and measurements of the impervious wall effectiveness are presented by WHITELAW (37) and NICOLL & WHITELAW (24).

All the investigations mentioned above concern the wall jet on a flat plate; experiments in surfaces possessing longitudinal curvature have been performed by BRADSHAW & GEE (3) — on a cylinder — and by GILES, HAYS & SAWYER (13) — on logarithmic spiral surfaces — showing much larger growth rates than on the plane wall jet. Experiments on radial wall jets have been carried out by BAKKE (2), BRADSHAW & LOVE (4) and BAKER (1); the radial wall jet is outside the scope of the present work.

### 2.1.2 — Axisymmetric wall jet flows

To the author's knowledge, only two experimental investigations of the axisymmetric wall jet have pre-



viously been carried out. The first, by LAWRENCE (19) (1964), presents only a very few non-dimensional velocity profiles. The second, by STARR & SPARROW (35) (1967), in an apparatus with high transversal curvature, includes measurements of mean-velocity profiles, maximum velocity decay, rate of growth and of the wall shear stress obtained using the hot film technique. The inner and outer layer are shown to grow at a different rate, the maximum velocity decay is faster than for the plane wall jet and the growth rate of the outer layer appears to be independent of the curvature of the wall; the measured wall shear stress is higher than for the plane wall jet, the difference increasing with curvature and, for a certain geometry, with the distance downstream. It is also shown that a simple relation of the form

$$u^+ = \frac{1}{k} \ln(Ey^+)$$

where  $k$  and  $E$  are constants along the flow is not valid and that the region of the « $u^+$  versus  $\ln y^+$ » graph where a straight line could possibly be drawn is much shorter than for a boundary layer on a cylinder; there is no evidence of a defect law and the law of the wake is discussed.

Using the integral momentum equation the distribution of shear stress normal to the wall is determined and it is found that, as for the plane wall jet, the point where  $\tau$  vanishes is not coincident with the point of maximum velocity. The same integral momentum technique is used to obtain the eddy viscosity distribution in the outer layer and it is shown that, for values of  $y/y_{\frac{1}{2}}$  less than 0.8 the eddy viscosity data falls below those for the axisymmetric free jet, showing a definite influence of the wall.

Although the work of Reference (35) only became available when the present investigation was at an advanced stage, it was still possible to compare some of their data with the results of the present work; a detailed discussion will be found in sections 4 and 5.

## 2.2 — THEORETICAL WORK

The first theoretical work on wall jets seems to have been presented by GLAUERT (14); considering the plane and radial problems it included both the laminar and turbulent flows. On the basis of physical arguments he postulated that the flow could not conform

with a unique similarity solution and that it was divided into two independent layers by the point where the velocity is a maximum. The following publications dealt exclusively with the wall jet on a flat plate and MATHIEU (20) and SCHWARZ & COSART (28) presented analyses based on self-preservation of the flow; MYERS *et al.* (23) have divided the flow into an inner and outer layer and solved the momentum and kinetic-energy integrated equations. The problem of the plane wall jet in a moving stream was also analysed by HARRIS (15); on the basis of the independency of the inner and outer layer he applied the conservation of mass and momentum separately to inner and outer layer, the conservation of kinetic-energy to the outer layer and solved numerically the equations obtained.

The more general problem of the two-dimensional wall jet emerging on a moving stream, including the cases where the free stream velocity is higher or lower than the velocity of discharge and where a temperature difference is present was treated by SPALDING (33) and PATANKAR & SPALDING (26) in a theory of the «parametric» type. An explicit solution of the momentum and kinetic-energy integrated equations was later developed for the hydrodynamic problem and is presented in References (6), (7), (9); it was extended to include effectiveness by NICOLL & WHITELAW (24) and improved by KACKER, NICOLL & WHITELAW (17). The relative advantages of the explicit and parametric methods are discussed in Reference (24). More recently, a method of solving the differential equations of conservation of momentum, chemical species and enthalpy by a finite difference technique, was presented by PATANKAR (25); some of its applications are given in Reference (34).

All the analyses mentioned above are concerned with the jet impinging on a flat plate only; similar solutions for the two-dimensional wall jet on logarithmic surfaces are presented in Reference (13). To the present author's knowledge, no theoretical treatment has yet been applied to the axisymmetric wall jet.

## 3 — EXPERIMENTAL INVESTIGATION

The description of the apparatus designed to investigate the axisymmetric wall jet in stagnant surroundings, and the measurements performed, are presented in sections 3.1 and 3.2; the latter includes a sub-section which comments on the experimental precision.



## 3.1 — DESCRIPTION OF APPARATUS

Air supplied by a blower, passing through a plenum chamber after being previously heated, was injected through an annular slot tangentially to the surface of a smooth, impermeable, adiabatic circular cylinder, as is shown diagrammatically in Fig. 1 (a photograph of the test equipment is presented in Fig. 3). A «TUFNOL» tube, of the «ASP» brand, a material standing up to 200°C and with a very low thermal conductivity, was chosen as the circular cylinder. This was made up of the three pieces (for the ease of mounting the wall thermocouples and pressure taps) linked by internal sleeves, and had an overall length of 32", O. D.  $2.441 \pm 0.001$ ", 0.47" wall thickness and the external surface was polished.

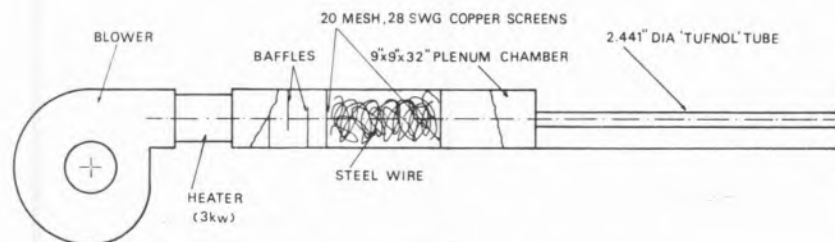


Fig. 1 — General arrangement of apparatus

The slot is shown in Fig. 2; a «slot piece» screwed on the front part of the plenum chamber, formed an annular clearance around the cylinder. Two different slot pieces were used in the present experiment — the first, of Dural, giving a nominal slot height,  $y_c$ , of 0.136", had the distance «e» (Fig. 2) equal to 0.12"; the second, of Perspex (Plexiglass), had  $y_c$  equal to 0.133" and «e» was 0.03". They will be referred throughout this work as «slot 1» and «slot 2», and when no special reference is made it is understood that «slot 1» was used.

The 9" × 9" × 32" plenum chamber was divided in three sections by two 20 mesh, 28 Swg copper screens; in order to obtain uniformity of the temperature field the first section (upstream) was provided with baffles, and the first and second were filled with steel wire.

The heater was composed of three electrical resistances of 1 kW each, mounted parallel to the axis of a 5" pipe, preceding the plenum chamber, and a 3 kW «VARIAC» was used to control the temperature.

A traversing mechanism, with a sliding block acted by a micrometer, with a 0-1" range divided in 0.001", was used to support the total head pressure and temperature probes. It could be slid parallel to the axis of the cylinder, retained at a certain x-station, and the micrometer provided the displacement of the probes along the radius.

A flattened total pressure probe made from stainless steel was mounted on the traversing mechanism. The probe had an opening of 0.060" × 0.0046" and overall dimensions 0.084 × 0.0204". A 40 S. W. G. «copper-constantan» thermocouple was glued along the pressure probe and secured with the 0.006" hot junction in the plane of the opening and in such a position that both probes would touch the wall at the same time. The wall thermocouples of «copper-constantan»

0.010" × 0.010" wire were peened on the surface of the cylinder along the same axial line.

The wall thermocouples were connected to a selectos switch; this, and the total head thermocouple, were connected to a potentiometer PYE 7568 which was used, in conjunction with a galvanometer PYE 7901/5, to measure the e. m. f. The cold junctions were located in an ice bath. Wall static pressure was measured by means of taps with a central hole of 0.0275" diameter and 0.0135" length: the holes were designed in the manner recommended by SHAW (30).

The mass flow rate was measured by means of an orifice plate with an 1.281" diameter hole, set in a 2" diameter pipe, designed in accordance with B. S. 1042 (1951); it was placed upstream of the blower, after the valve used to control the flow rate.

Two manometers were employed: a tilting tube manometer, filled with paraffin (specific gravity, 0.787), used at an angle near 15°, and an electrical micro-manometer with a range  $\pm 0.050$ " H<sub>2</sub>O. To the first

was connected the orifice plate and to the second the static pressure taps; both were used for measurements of the total head pressure, the second near the edge of the layer and also near the wall far downstream.

### 3.2 — PRESENT MEASUREMENTS

The present measurements, related to the hydrodynamic and energetic problems, are described separately in sections 3.2.1 and 3.2.2; in section 3.2.3 some comments on precision are presented. The experimental procedure is described below.

For each run the wall static pressure was measured first; then, for each of several x-stations, traverses of total pressure and e. m. f. were taken. The x-stations chosen for most of the tests were at 0,5, 10, 20, 40, 70

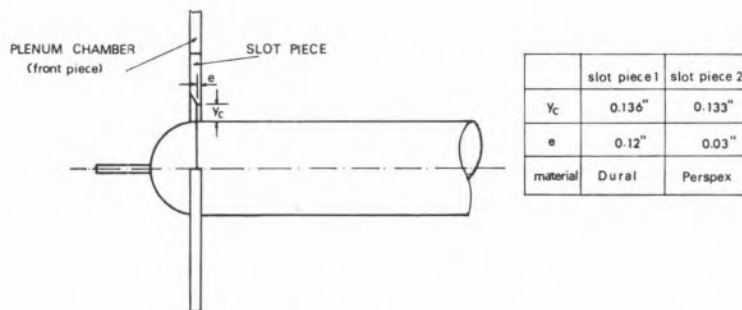


Fig. 2 — Slot configuration

and 110 slot heights measured from the plane of slot exit. The traverses were started at the cylinder — the probe was pressed against the wall and the micrometer screw adjusted until a gap was just visible with the aid of a magnifying glass; a change in the manometer reading confirmed the position. An exception to this procedure was the temperature profiles, in the plane of slot exit, which were started at the slot piece. The wall thermocouples were used only in a few instances; the wall being adiabatic, the same result was obtained by pressing the total probe thermocouple against the wall.

For each of three slot Reynolds number ( $R_c \approx 3.0 \times 10^3$ ,  $4.0 \times 10^3$ ,  $5.65 \times 10^3$ ) measurements were performed for three different slot temperatures (approximately  $\overline{\Delta T}_c = 10^\circ\text{C}$ ,  $17^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) using «slot 1», in addition to runs with  $\overline{\Delta T}_c = 25^\circ\text{C}$  and  $\overline{\Delta T}_c = 0$  for  $R_c = 5.65 \times 10^3$  and using «slot 2».

#### 3.2.1 — Hydrodynamic measurements

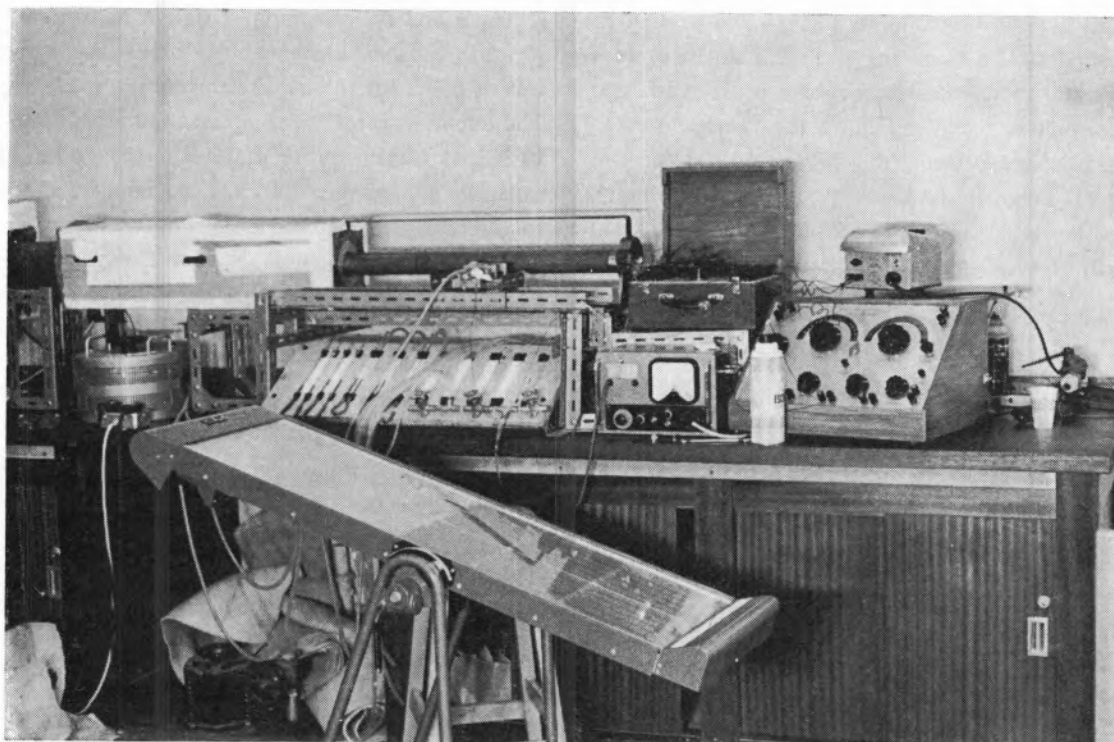
The development of the mean velocity profile, obtained from the total pressure measurements and assuming the static pressure to be atmospheric everywhere, is presented in Fig. 4; the maximum velocity,  $u_m$ , and  $y \frac{1}{2}$ , the distance from the wall to the point of the outer layer where the velocity is one half of its maximum, were used as velocity and length scales to obtain the dimensionless velocity profiles of Fig. 5; the inner layer only is plotted, in the same coordinates, in Fig. 6. Fig. 7 is a plot of the variation of the ratio  $y_m/y \frac{1}{2}$  (where  $y_m$  is the ordinate of the point of maximum velocity) along the axis of the cylinder; the shaded portion represents the region of uncertainty in the measurements for  $R_c = 5.65 \times 10^3$  and  $\overline{\Delta T}_c = 0$  (due

to the flatness of the velocity profiles there is a difficulty in determining the locations of maximum velocity).

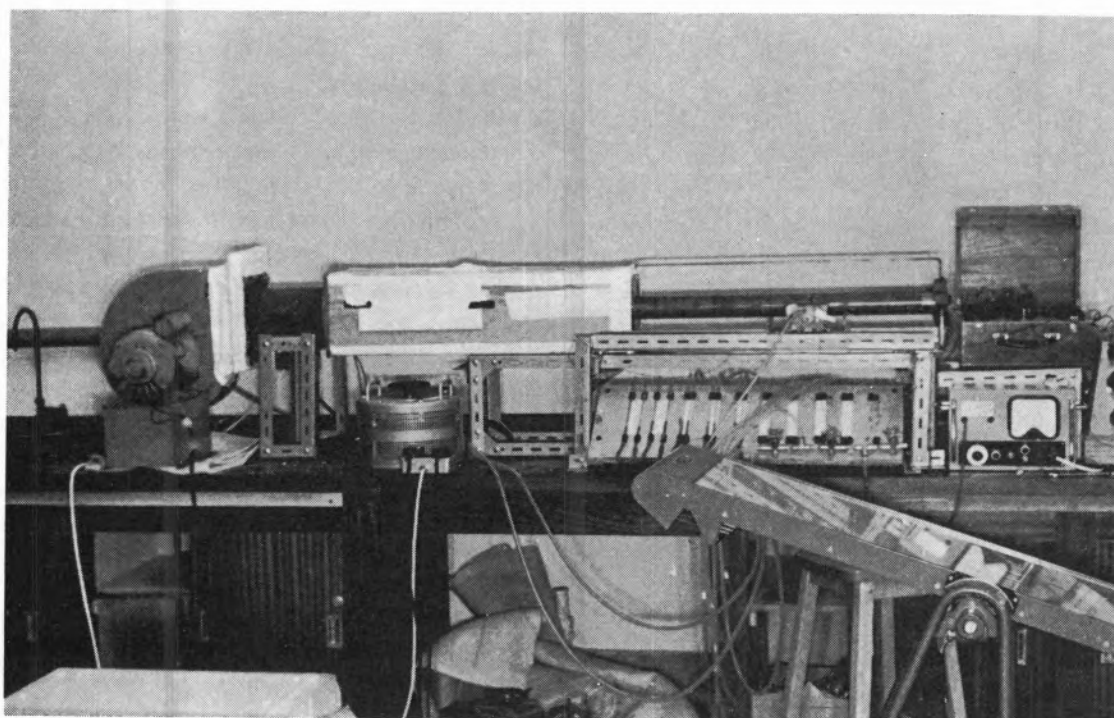
The rate of growth of  $y \frac{1}{2}$  and maximum velocity decay are shown in Figs. 8 and 9.

A Clauser plot, using the values  $K = 0.41$  and  $E = 7.7$ , was employed to find the shear stress (the full implications of this are discussed in section 4.1.4), and the velocity profiles for one particular run and the lines of constant shear stress are presented in Fig. 10. In Fig. 11 one of the profiles is plotted and the relation between the values of  $K$  and  $E$ , the shear stress and the slope of the line fitting the experimental points is explored. The shear stress values are plotted in Fig. 12 and compared with data of other authors for the plane and axisymmetric wall jets.

In Fig. 13 the velocity profiles are represented in  $u^+ - y^+$  coordinates using the shear stress values found



*Fig. 3 — Photograph of apparatus*



from the Clauser plot and in Fig. 14 the profiles at a certain  $x$ -station, but for different slot Reynolds numbers, are represented in the same coordinates.

A defect plot is given in Fig. 15 the value chosen to nondimensionalise  $y$  being the distance to the point of the inner layer where the quantity  $(u_m - u)/u_\tau$  is unity. The wall static pressure distribution, for different values of  $R_C$ , is presented in Fig. 16.

### 3.2.2 — Temperature measurements

The temperature development is given in Fig. 17 and in Fig. 18 temperature profiles are plotted in non-dimensional form.

The values of the adiabatic wall effectiveness, for different slot conditions, are presented in Fig. 19; two methods have been used to calculate the effectiveness — in the first, the wall temperatures were taken from a special run, in a short period of time (of the order of ten minutes); on the second they were obtained from the temperature profiles (this implies a much longer time).

In order to investigate the influence of the slot temperature profile on effectiveness two runs, using the different slots 1 and 2, were compared; Fig. 20 is a plot of the slot temperature profiles and Fig. 21 of the effectiveness decay.

### 3.2.3 — Precision

In this section the precision with which the apparatus was constructed and the precision of measurements performed are discussed.

The uniformity of the slot height along the perimeter was achieved using cylindrical gauges; the maximum variation of the gap was 0.002" for both slot pieces. As all the measurements with the total probe were performed along the same axial line (Fig. 3), the slot height was more accurately determined at this particular position by using the total head micrometer — the thermocouple was traversed from the wall to the slot piece — and the values already mentioned of 0.136" for «slot 1» and 0.133 for «slot 2» are true within 0.001".

Axial symmetry of the flow was checked at the plane of slot exit — no variation of pressure and e. m. f. was detectable when displacing the total head probe by  $\pm 30^\circ$  from the point usually employed for measu-

rements; and the maximum variation of the wall temperature at the slot, measured along the perimeter, was of 0.7°C for the higher temperature used.

The temperature of the room was found to have small variations (of the order of 0.1°C) for periods of the order of one minute and changed about 2°C for the total duration of each complete run. Also a temperature gradient in the  $x$ -direction, far from the cylinder, caused by the steel front piece of the plenum chamber (where the slot piece is mounted), was found to exist, although becoming negligible, for the higher temperature used, after a distance of the order of thirty slot heights. For these reasons, the ambient temperature used to define the effectiveness at each  $x$ -station, was taken as the mean of the measurements at the beginning and end of the profile.

The distance from the plane of slot exit to the probe, for each  $x$ -station, was measured with a precision of 1/64" using a scale; for the slot profiles the positioning was made by simple visual observation. The contact of the probe with the wall was determined visually within 0.001".

The MacMillan correction, important close to the wall, was the only correction applied to the mean velocity profile measurements. The angle of the probe with the wall did not introduce any variation in pressure detectable within the experimental accuracy and other corrections, like those due to the high turbulence level and angle of the streamlines with the probe near the edge of the layer, have not been applied due to their inherent uncertainty.

Fluctuations in mean velocity were apparent throughout the flow; near the edge of the layer the turbulence intensity was very high due to the low velocities present. Most of the turbulence was low-frequency turbulence, as was confirmed by using a DISA hot wire anemometer with high and low pass filters, and was probably created by the blower. A fluctuation of temperature was also present; of the order of 1% at the plane of slot exit it increased in amplitude and frequency near the edge of the layer, in the mixing region, where the velocity is also very unstable.

The possible error in static pressure measurements was calculated according to the procedure suggested by SHAW (30) and is less than 10% after a distance of twenty slot heights.

The thermocouples were previously calibrated, as well as the micromanometer — the last according to the method of HILL (16).



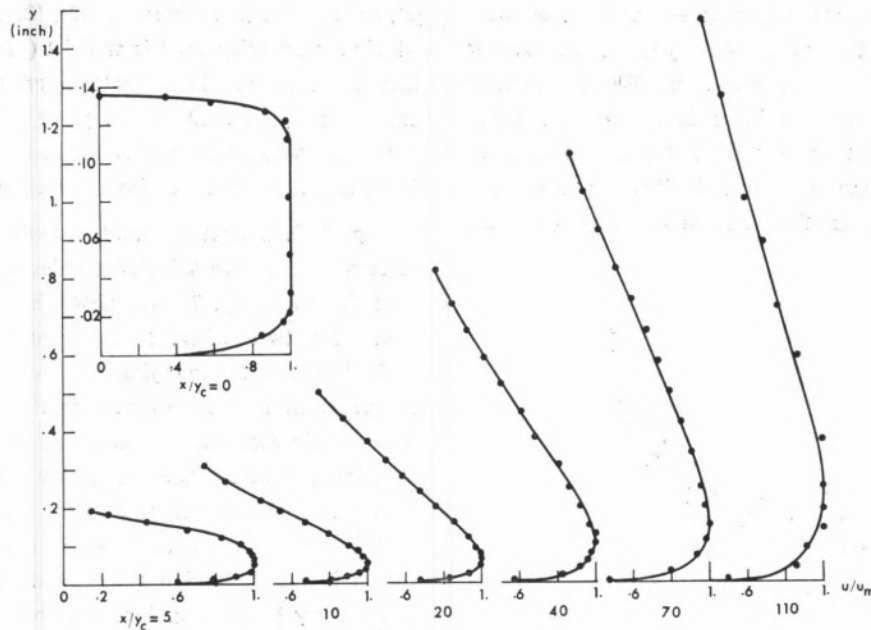


Fig. 4 — Development of the velocity profile ( $R_c = 3.95 \times 10^3$ ;  $\overline{\Delta T_c} = 22.3$  °C)

4 — DISCUSSION OF RESULTS

In this section the results obtained in the present investigation will be discussed and compared with the data of the other authors; the hydrodynamic and energetic cases are treated separately in sections 4.1 and 4.2.

4.1 — HYDRODYNAMIC MEASUREMENTS

4.1.1 — Velocity profiles

The development of the mean-velocity profile (Fig. 4) is typical of a wall jet; the slot profile is almost square (the mean velocity based on a momentum average is only 2.5% lower than the maximum velocity) and scatter is apparent for the profiles at  $70 y_c$  and  $110 y_c$  in the region where the mean-velocities are low and the fluctuations mentioned in section 3.3 become important.

The nondimensional velocity profiles, using  $u_m$  and  $y \frac{1}{2}$  as velocity and length scales, are plotted in Fig. 5. They are similar in the outer layer — except near the edge, where the high turbulence level makes

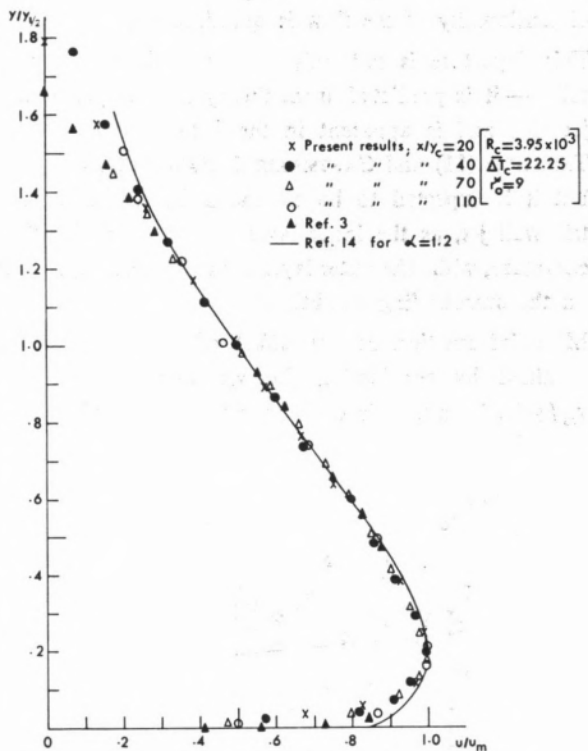


Fig. 5 — Nondimensional velocity profiles



velocity measurements uncertain — and agree with the results, for the plane wall jet, of BRADSHAW & GREE (3) and the theoretical profile of GLAUERT (14) for  $\alpha = 1.2$ . In the inner layer the data agree less well with that of Reference (3) and departures from similarity can be noticed. This is confirmed in Fig. 6 where, for the same value of  $y/y_{\frac{1}{2}}$ , the

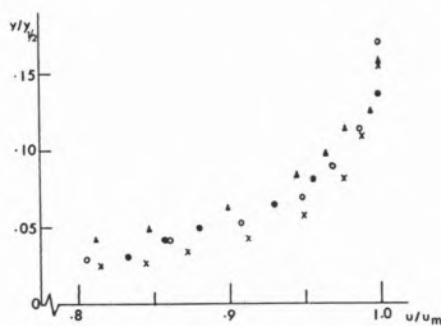


Fig. 6 — Nondimensional velocity profiles; inner layer

ratio  $u/u_m$  is seen to increase with the distance downstream — except for  $x/y_c = 110$ , where the two dimensionality of the flow is questionable.

This departure is not only a characteristic of curvature — it is predicted from theory for the plane wall jet (38) and is apparent in the data of MATHIEU & TAILLAND (21) and GARTSHORE & HAWALESKA (12) — but it is expected to be enhanced for the axisymmetric wall jet, as the inner layer has to adapt itself to curvature, while the outer layer is much more dependent on the surrounding conditions.

More information on the effect of curvature can be obtained by considering the variation of the ratio  $y_m/y_{\frac{1}{2}}$ . This ratio is almost constant for the plane wall

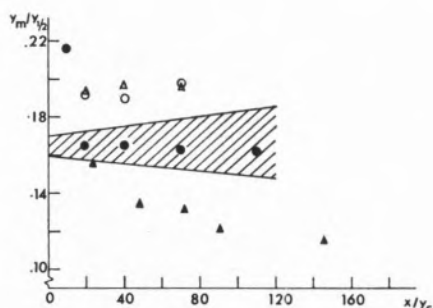


Fig. 7 — Variation of the ratio  $y_m / y_{\frac{1}{2}}$  along the cylinder

jet, as reported in References (12), (23), (31) and varies widely for an axisymmetric wall jet (Fig. 7); this shows that the difference in the rate of growth of the inner and outer layers, small for the plane geometry, becomes important when high transversal curvature is present. For the present investigation the ratio  $y_m/y_{\frac{1}{2}}$ , plotted in Fig. 7, is almost constant, showing that the effect of curvature on the velocity profiles, for the apparatus used, is small. Fig. 7 also shows that this ratio is different for two different slot geometries. It is first noticed that when changing from «slot 1» to «slot 2» the penetration of the cylinder in the plenum chamber was slightly changed — smaller for the second case —, meaning a thinner inner boundary layer at the plane of slot exit. On the other hand the change in geometry of the «slot piece» itself (Fig. 2) induced, as will be shown in the discussion below, a different initial condition for  $y_{\frac{1}{2}}$  (see Fig. 8-a). The relative effects of the

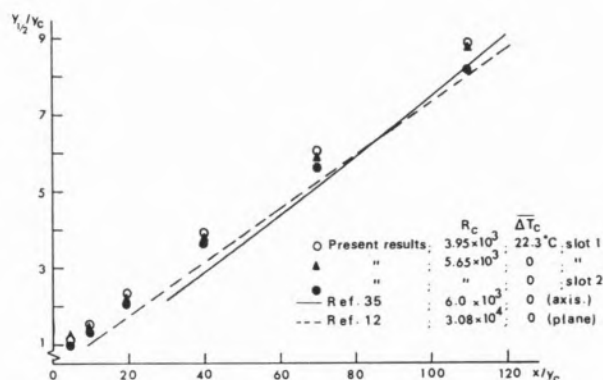


Fig. 8-a — Growth rate

two slots on the inner and outer layer were different, thus altering the ratio  $y_m/y_{\frac{1}{2}}$ . This shows that the slot conditions are important, especially with respect to the inner boundary layer, and that the use of a virtual origin by simply extrapolating  $y_{\frac{1}{2}}(x)$  to zero is inadequate.

#### 4.1.2 — Growth rate

Comparison of the results (Fig. 8-a) of the growth of  $y_{\frac{1}{2}}$  for the same slot Reynolds number  $R_c = 5.65 \times 10^3$ , using two different slot pieces, shows that the difference in slot geometry shifts the curves. This explains the

discrepancy between the present data and those of GARTSHORE & HAWALESKA (12) (plane wall jet) and of STARR & SPARROW (35) (axisymmetric), also presented in Fig. 8-a; it can be inferred from the agreement in slopes that the growth of the outer layer is rather insensitive to the curvature of the wall.

Comparison of the results for two different slot Reynolds number  $R_C = 5.65 \times 10^3$  and  $3.95 \times 10^3$ , using the same slot geometry, shows that an increase in  $R_C$  means a lower growth rate.

Although this section deals only with the hydrodynamic quantities it is interesting to note the effect of temperature on the growth rate (Fig. 8-b). A comparison for the same  $R_C$  and two different slot temperatures ( $\Delta T_C \approx 25^\circ\text{C}$  and  $10^\circ\text{C}$ ) leads to the conclusion that an increase in the slot temperature tends to decrease the growth rate.

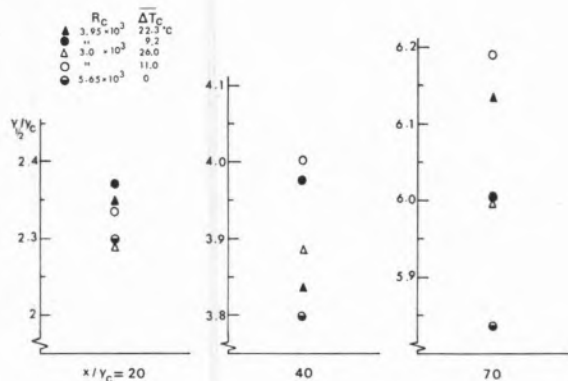


Fig. 8-b — Effect of slot Reynolds number and slot temperature on growth rate

4.1.3 — Maximum velocity decay

The maximum velocity decay results presented in Fig. 9-a for the same slot Reynolds number  $R_C = 5.65 \times 10^3$  and  $\Delta T_C = 0$ , using the two different slot geometries, shows that  $du_m/dx$  is the same, within the experimental inaccuracy, but that the origin of  $u_m(x)$  has changed. A marked effect of slot Reynolds number is apparent, a higher  $R_C$  meaning a decrease in the velocity decay. The effect of the slot temperature is shown in Fig. 9-b; an increase in  $\Delta T_C$  decreases, for the same x-station, the value of the maximum velocity.

The results of STARR & SPARROW (35) show an important effect of curvature, the velocity decay being much higher than for the present experiment; the comparison is only qualitative, as the conditions at the slot are certainly different for both cases, as shown in Fig. 9-a. The results of the present investigation show a slightly higher velocity decay than for the plane wall jet and the effect of curvature only becomes important at a distance of approximately sixty slot heights.

4.1.4 — Wall shear stress

If there is a region of the flow where the velocity is given by

$$u^+ = \frac{1}{K} \ln(Ey^+) \quad (4.1)$$

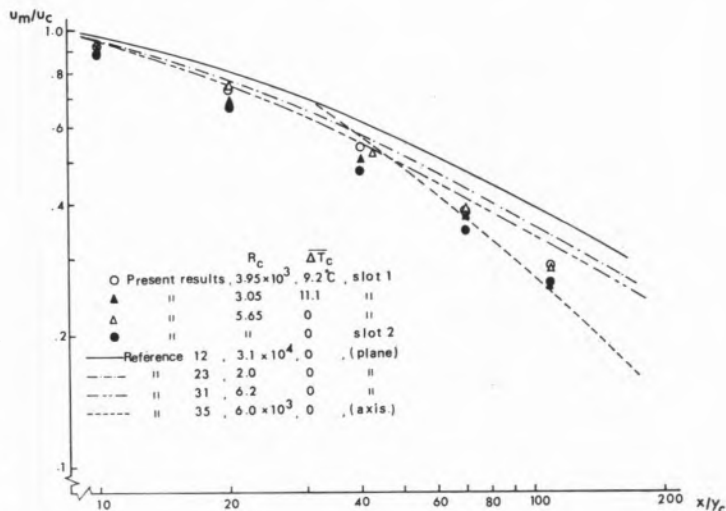


Fig. 9-a — Maximum velocity decay

where  $K$  and  $E$  are known, then the wall shear stress can be obtained, in the manner suggested by CLAUSER (5); this is accomplished by plotting the velocities in a graph of  $u/u_m$  against  $yu_m/\nu$ , where lines of constant shear stress have been drawn. Equation (4.1) was experimentally shown to be valid for the flat plate boundary layer; the assumption made here is that, far from the slot exit, the inner layer has grown to such an extent that the interaction with the outer layer is not great enough to destroy the region of constant shear stress; the effects of curvature are, therefore, small for the range of axial distances used in the present experiment.

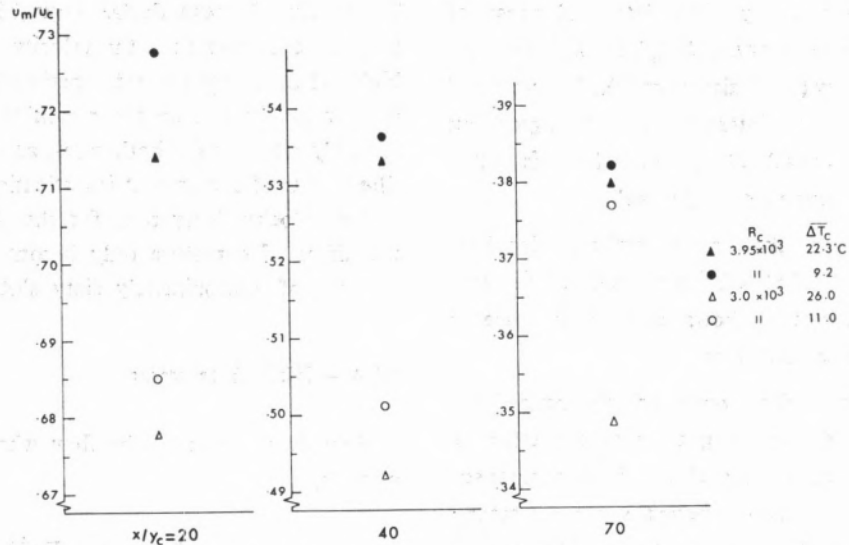


Fig. 9-b — Effect of slot Reynolds number and slot temperature on maximum velocity decay

A Clauser plot for one set of experimental profiles, using the values 0.41 and 7.7 for K and E, is presented in Fig. 10. Except at five and ten slot heights, the profiles show a straight line portion, increasing with the distance downstream, with a slope similar to the one of the constant shear stress lines; the values obtained for  $\sigma_s$  are plotted in Fig. 12-a. It is stressed that one of the difficulties of using a Clauser plot is that the constants K and E are not sufficiently universal; a variety of values has been suggested for them in the past and the values 0.41 and 7.7 used here suit, as

well as most, the experimental data available. As an example of the effect of variations in K and E, consider the experimental velocity profile of the present investigation for  $x/y_c = 40$  and assume the shear stress coefficient,  $\sigma_s$ , has the value 0.00445; two lines suiting equally well the points of Fig. 11 imply different sets of values (0.41, 7.7) and (0.436, 10.9) for K and E. On the other hand, if the values (0.40, 8.6) were used, the value of  $\sigma_s$  found for this set of points would be nearly 10% lower.

An integral momentum balance was tried in order to

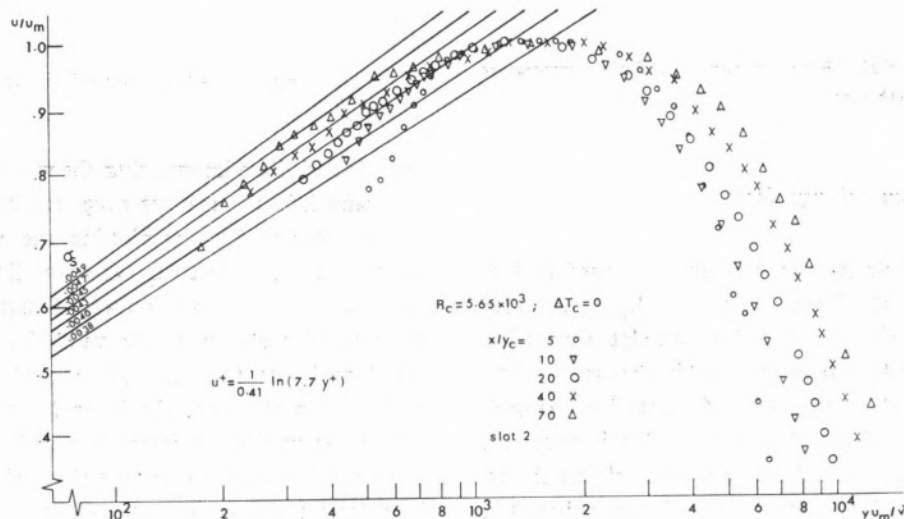


Fig. 10 — Determination of the dimensionless shear stress,  $\sigma_s$ , using a Clauser plot

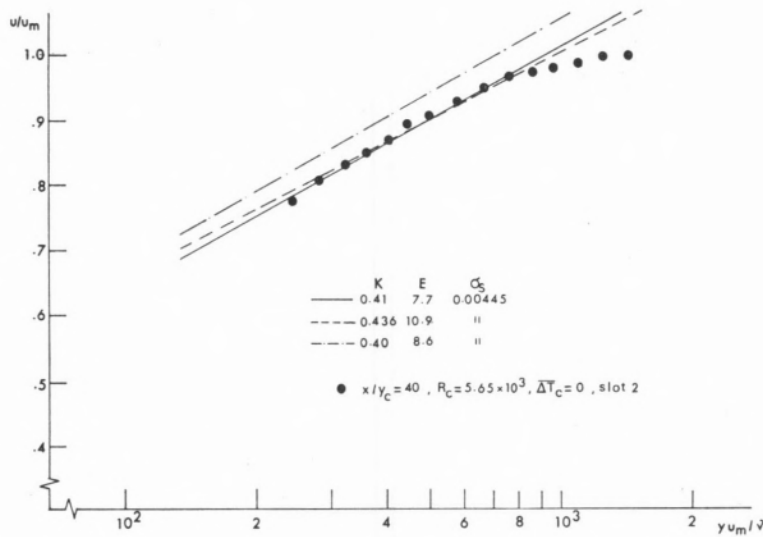


Fig. 11 — Clauser plot, values of the constants K and E

check the values of  $\sigma_S$  obtained from the Clauser plot; the uncertainty in defining the edge of the layer and the important effect of an error in the slope of the line fitting the experimental points (13) made any conclusion impossible.

The shear stress results will now be compared with the measurements of STARR & SPARROW (35) which, to the author's knowledge, constitutes the only available

set of measurements made on an axisymmetric wall-jet. These results, obtained with the hot film technique, have been correlated by an expression of the form

$$(\sigma_S)_{ax} = (\sigma_S)_{pl} + (\sigma_S)_1$$

where  $(\sigma_S)_{pl}$  is the shear stress coefficient for the plane wall jet and the term  $(\sigma_S)_1$  increases with curvature and,

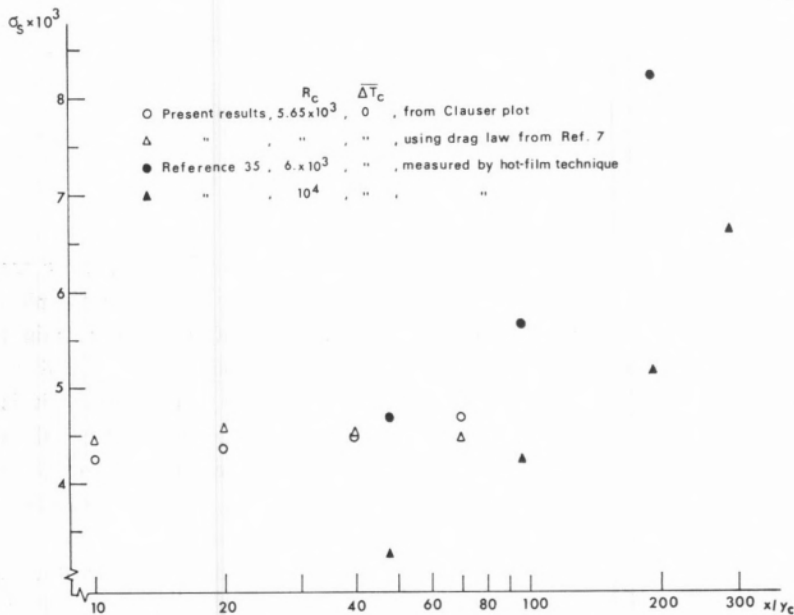


Fig. 12-a — The development of the dimensionless shear stress,  $\sigma_S$ , with downstream location

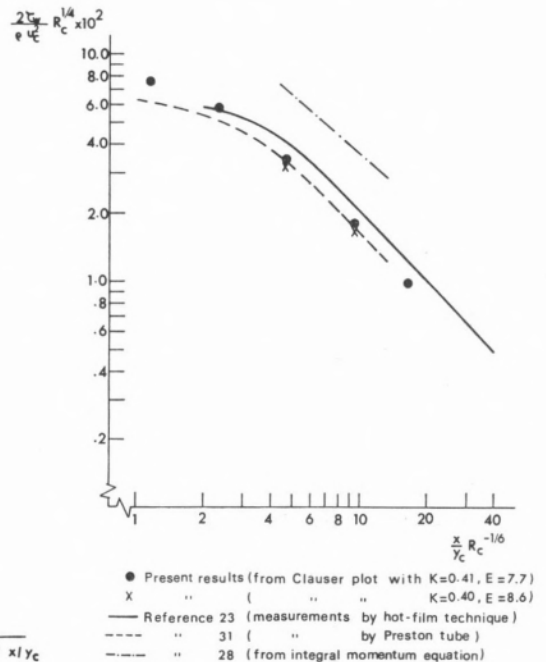


Fig. 12-b — Comparison of the dimensionless shear stress,  $\sigma_S$ .

for a certain geometry, with the distance downstream, when the ratio of boundary layer thickness to radius of curvature increases. If their data for  $R_c = 6 \times 10^3$  are considered (Fig. 12-a), it is seen that the effect of curvature is very small up to  $x/y_c = 60$ ; in particular the values of the present investigation (for a much lower curvature), obtained using the Clauser plot, are only 2% and 6% lower for  $x/y_c = 40$  and 70. That the effect of curvature on wall shear stress should not be significant for the measurements of the present investigation was also expected from the data of YUN-SHENG YU (39); considering the inner layer as a boundary layer over a cylinder, Reference (39) shows that the ratio  $(\sigma_s)_{\text{cyl.}} / (\sigma_s)_{\text{plate}}$ , a function of  $y_m/r_o$ , is unity for the curvature and range of axial distance of the present investigation. In the light of this conclusion

sublayer, show substantial scatter; the best line through the data, plotted in Fig. 12-b, implies values nearly 10% higher than those of the present investigation. The values of SCHWARZ & COSART (28), obtained from the integral momentum equation, are nearly 60% higher, the difference being certainly due to the difficulty of applying this method mentioned above.

#### 4.1.5 — Law of the wall

The basic assumption for the existence of a region of a turbulent flow where equation (4.1) is valid is that the turbulence is not dependent either on the extent of the flow normal to the wall or on upstream effect. In order to investigate whether these conditions are fulfilled in the present investigation, the results

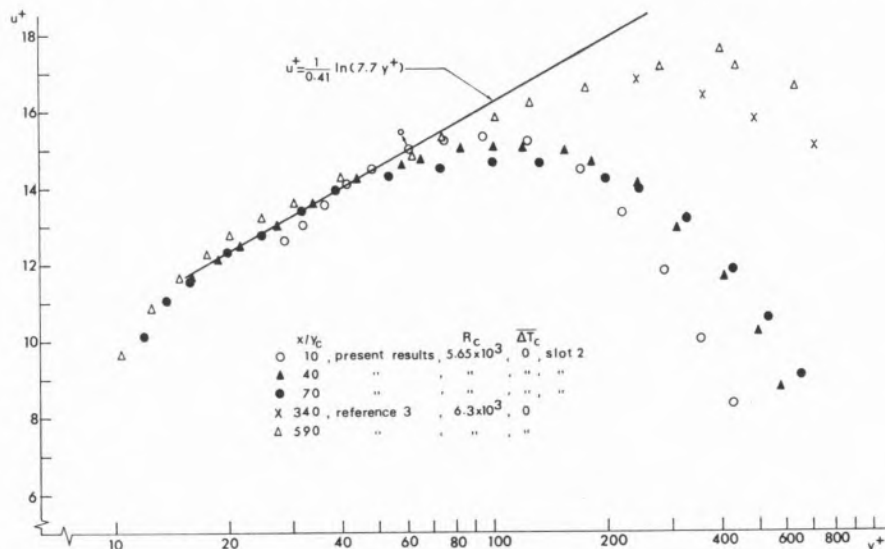


Fig. 13 — Comparison of the Universal velocity profile with velocity measurements on an axisymmetric wall jet

the wall shear stress, for the same experimental data shown in Fig. 10, is calculated by means of the drag law proposed by ESODIER *et al.* (8) for the plane wall jet; these values, presented in Fig. 12-a, agree with those obtained using the Clauser plot within 4%. Comparison with the data for the plane wall jet is presented in Fig. 12-b. It shows that the present measurements obtained from the Clauser plot are only nearly 3% higher than those of SIGALLA (31), measured with a Preston tube (27), thus relying on the same assumption of a constant shear stress region. The results from MYERS *et al.* (23), using the hot film technique, based on the assumption of a viscous

are plotted in a  $(u^+, y^+)$  form in Fig. 13, using the values of shear stress obtained from the Clauser plot. The profile for  $x/y_c = 10$  does not exhibit any straight line region. For the two other profiles a portion where a straight line could possibly be drawn exists; it is very short ( $y^+ \approx 20$  to 50) compared to the values for the boundary layer over a cylinder reported in Reference (39) ( $y^+ \approx 30$  to 200); the data of BRADSHAW & GEE (3), for the plane wall jet, suggest that this region is enlarging with the distance downstream. The conclusion may be drawn that, for the wall jet, the inner and outer layer are not independent, and their interaction reduces the extent of the region where



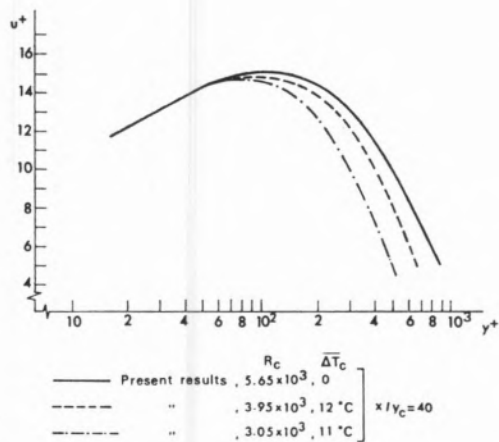


Fig. 14 — Effect of the slot Reynolds number on the velocity profile

the assumptions, mentioned above, for the turbulence are valid. With the growth of the inner layer this region is expected to widen, although for jets over axisymmetric bodies, as the effects of curvature increase with the distance downstream, equation 4.1 may then be invalid; this point will be discussed in more detail below.

One point of interest in the discussion concerning the law of the wall is the comparison of K and E for the conventional boundary layer and the wall jet. The results of the present investigation cannot be used for this purpose because the use of the Clauser plot has imposed, a priori, the values 0.41 and 7.7 for K and E. For the plane wall jet BRADSHAW & GEE (3) present a law of the wall falling below the one for the circular

pipe, but a change of about 5% in shear stress would give coincidence (the representation of Fig. 13 is very sensitive to the value of  $\sigma_s$  used as is shown for the point of coordinates ( $u^+ = 15, y^+ = 60$ ); a change of 10% in the value of  $\sigma_s$  used leads to the point (14.45,58). If the variation in the values of the wall shear stress for the plane wall jet, already mentioned in the discussion of Fig. 12-b, is attended, it becomes difficult to draw any conclusion on this particular point.

It is important to stress that the simple relation

$$u^+ = f(y^+) \tag{4.2}$$

used to obtain equation (4.1) is unlikely to be valid when high transverse curvature is present; the experiment of STARR & SPARROW (35) confirms this expectation.

Fig. 14 represents the velocity profiles on the ( $u^+, y^+$ ) representation, for the same x-station and three different slot Reynolds numbers, using the values of shear stress obtained from the Clauser plot. It shows that for values of  $y^+$  greater than those in the Universal region, the profiles diverge; a higher  $R_c$  implies a slower decay.

4.1.6 — Defect law

Fig. 15 is a defect representation of the velocity profiles; the length  $\delta_0$  chosen to nondimensionalise y is the distance from the wall to the point of the inner layer where  $(u_m - u) / u_\tau$  is unity. There is no evidence

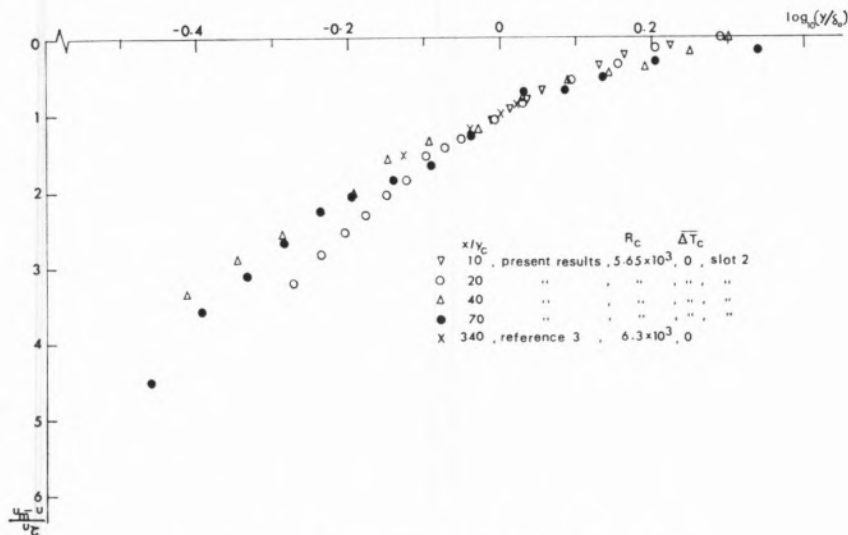


Fig. 15 — Defect representation of the velocity profiles

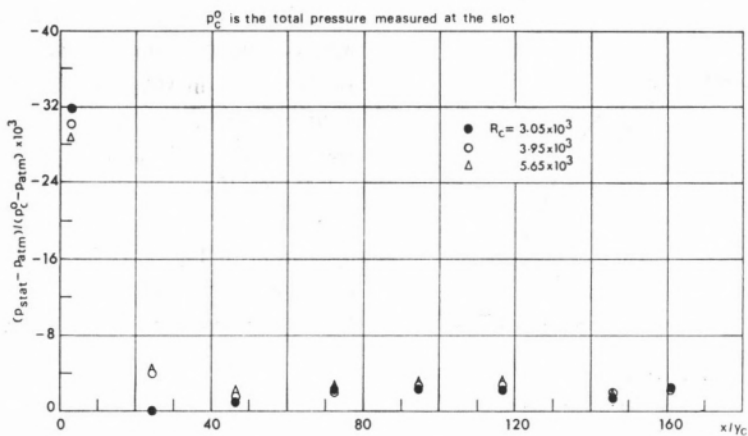


Fig. 16 — Wall static pressure distribution

of a defect-law in this simple form; the same conclusion is reached from the data of BRADSHAW & GEE (3) for the plane wall jet and of STARR & SPARROW (35) for the axisymmetric one.

4.1.7 — Wall static pressure

Fig. 16 shows that the wall static pressure, below atmospheric at the slot, increases very quickly with the distance downstream. A higher slot Reynolds number means an increase in the absolute value of

the pressure but even for  $R_c = 5.65 \times 10^5$  the maximum is only 0.038"  $H_2O$ .

4.2 — TEMPERATURE MEASUREMENTS

4.2.1 — Temperature profiles

The development of the temperature profile is shown in Fig. 17. The slot profile is not square (the mean temperature based on an enthalpy average is nearly 8% lower than the maximum temperature); after ten

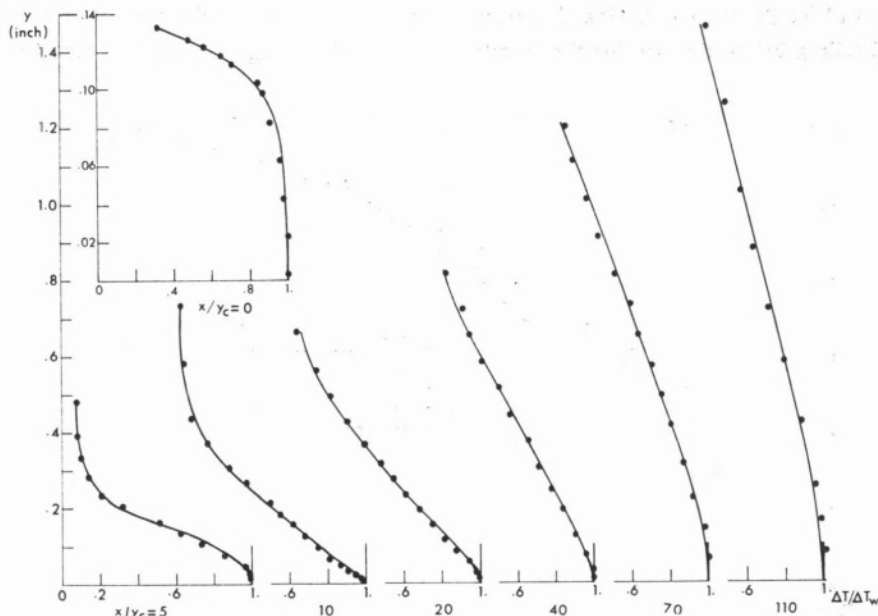


Fig. 17 — Development of the temperature profile

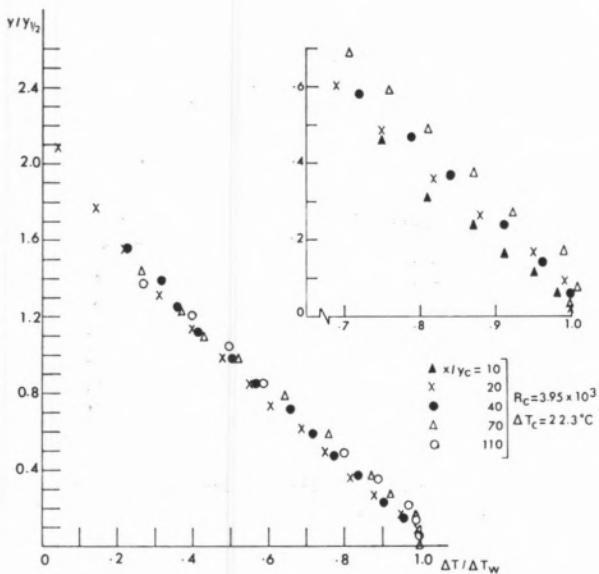


Fig. 18 — Nondimensional temperature profile

slot heights the profiles are almost linear and show a region of constant temperature near the adiabatic wall.

The nondimensional representation for different  $x$ -stations and the same  $R_c$  is given in Fig. 18, using  $y \frac{1}{2}$  and  $\Delta T_w$  (the difference between the wall and the ambient temperatures for each station) as length and

temperature scales. A departure from similarity is apparent in the inner part of the profiles as is shown more clearly in the inset at the right of the Figure. It is stressed here that this departure does not affect significantly the quantity:

$$\psi \varphi_1 = \int_0^\infty \frac{\Delta T}{\Delta T_w} d\left(\frac{y}{y \frac{1}{2}}\right)$$

which will remain almost constant for the range of axial distances used in the present experiment; this conclusion will be used in the analytical model of section 5.1.2.

4.2.2 — Effectiveness

The values of the adiabatic wall effectiveness, defined with the maximum temperature at the slot [see equation (1.2)], are presented in Table 3 and plotted in Fig. 19 for different values of  $R_c$  and  $\bar{\rho}_c/\rho_G$ . Comparison of the results for  $R_c = 3.95 \times 10^3$  and the two density ratios 0.97 and 0.93 shows that a lower slot temperature means a higher effectiveness; this is predicted by theory, e. g. SPALDING (34), and as this reference quotes is a consequence of more coolant being injected.

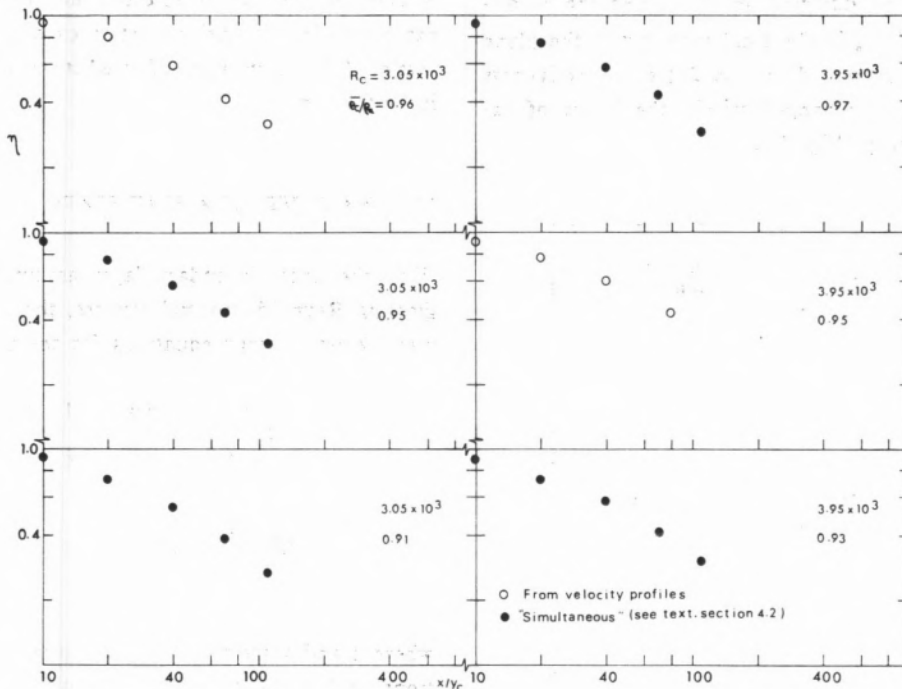


Fig. 19 — The adiabatic wall effectiveness at various downstream locations

The use of a temperature difference to measure the adiabatic wall effectiveness has two important drawbacks, as mentioned by WHITELAW (37): the need for an adiabatic wall and the presence of density gradients if substantial temperature difference is used to enable accurate measurements at downstream positions. The first does not seem important in the present case (see the temperature profiles of Fig. 17). The second was also unimportant here since the low temperature differences used gave accurate measurements and the lack of two-dimensionality of the velocity field would itself invalidate measurements further downstream. An advantage of the use of temperatures to measure  $\eta$  is that it is a «direct» method, not involving all the operations of Reference (37) to measure the concentrations.

As was mentioned in section 3.2.2 two processes have been used to calculate the effectiveness — on the first the wall temperatures were taken from a special run, in a short period of time (of the order of 10 minutes); on the second they were obtained from the temperature profiles (that would take a much longer time to be measured). The differences in the values of  $\eta$  were less than 2%.

In order to investigate the influence of the slot temperature profile on effectiveness the slot piece was changed. The two different profiles, meaning a difference of only 10% in the total enthalpy at the plane of slot exit, are presented in Fig. 20; the effectiveness was found to be unchanged within the limits of experimental accuracy (Fig. 21).

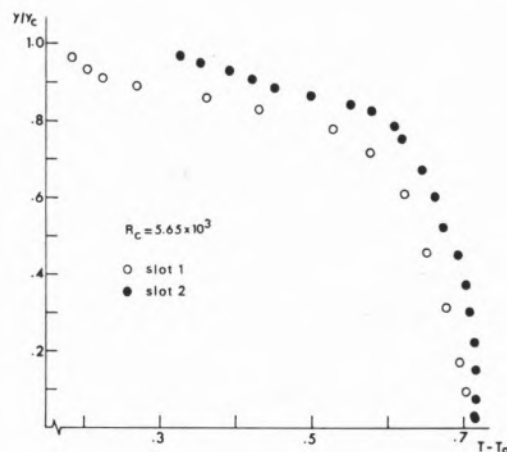


Fig. 20 — Representation of the slot temperature profiles for «slot 1» and «slot 2»

### 5 — ANALYTICAL MODEL

In this section an analytical model of the integral type is developed to describe the hydrodynamic and energetic properties, in the region downstream of the potential core of two-dimensional turbulent wall jet flows in stagnant surroundings.

The hydrodynamic model for the plane jet presented in section 5.1 is based upon that of Reference (7) and is extended to include effectiveness. In section 5.2 an extension for the axisymmetric case is given and in section 5.3 comparison of prediction and experiment is performed.

#### 5.1 — WALL JET ON A FLAT PLATE

With the usual boundary layer assumptions, and neglecting Reynolds normal stresses, the momentum and mean kinetic-energy equations for the present case are

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau}{\partial y} \tag{5.1}$$

$$u^2 \frac{\partial u}{\partial x} + u v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{u}{\rho} \frac{\partial \tau}{\partial y} \tag{5.2}$$

where  $u$  and  $v$  are the mean velocities in  $x$  and  $y$  directions and  $\tau$  the total (laminar plus turbulent) shear stress.

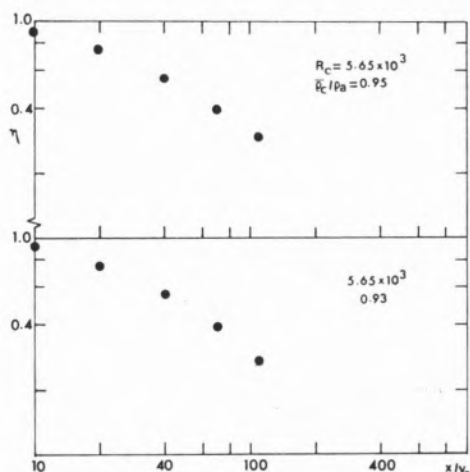


Fig. 19 — Continued

In addition, the continuity equation is

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (5.3)$$

and the equation of conservation of enthalpy is

$$\frac{d}{dx} \left( \int_0^\infty \rho u \Delta h dy \right) = 0 \quad (5.4)$$

where  $\Delta h = h - h_a$ , and  $h_a$  is the ambient enthalpy. The hydrodynamic and energetic problems will now be considered separately, the first in section (5.1.1) and the second in (5.1.2).

Far from the slot exit, the velocity profiles have been shown (33) to be well described by two parameters. The equations can be nondimensionalised with  $u_c$  and an empirical input introduced for the right-hand sides of the two equations.

Unfortunately no general experimental input in terms of  $u_c$  is available. But relations for  $\sigma_s$  and  $\bar{\sigma}$ , where

$$\sigma_s = \frac{\tau_w}{\rho u_m^2} \quad (5.7)$$

$$\bar{\sigma} = \int_0^\infty \frac{\tau}{\rho u_m^2} \frac{\partial u / u_m}{\partial y} dy \quad (5.8)$$

do exist (7) and have been shown to suit a wide range of experimental data.

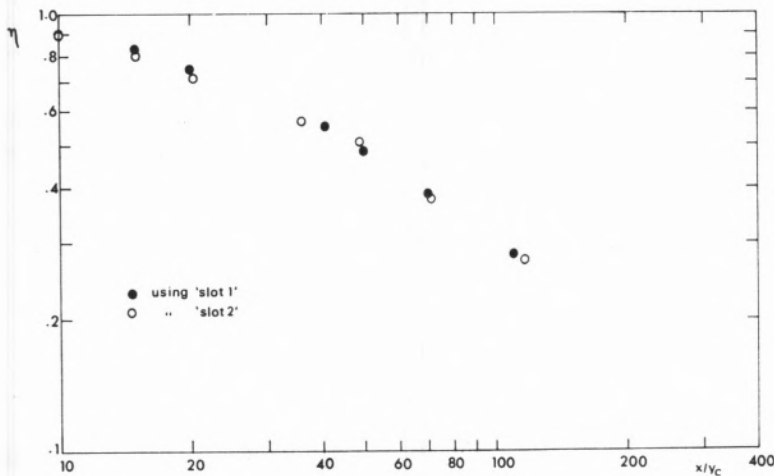


Fig. 21 — Comparison of effectiveness measurements for two different slot temperature profiles

5.1.1 — Hydrodynamic problems

Integrating equations (5.1) and 5.2) across the flow, using equation (5.3) to eliminate v, and noticing that the shear stress vanishes at the edge of the layer, the integrated momentum and mean-kinetic-energy equations become:

$$\frac{d}{dx} \int_0^\infty u^2 dy = -\frac{\tau_w}{\rho} \quad (5.5)$$

and

$$\frac{d}{dx} \int_0^\infty u^3 dy = -2 \int_0^\infty \frac{\tau}{\rho} \frac{\partial u}{\partial y} dy \quad (5.6)$$

Thus it seems wiser to nondimensionalise equations (5.5) and (5.6) with the maximum velocity,  $u_m$ ; this yields

$$\frac{d \delta_2}{dx} + \frac{2 \delta_2}{u_m} \frac{d u_m}{dx} = -\sigma_s \quad (5.9)$$

and

$$\frac{d \delta_3}{dx} + \frac{3 \delta_3}{u_m} \frac{d u_m}{dx} = -2 \bar{\sigma} \quad (5.10)$$

An experimental relation for  $u_m(x)$  is still necessary or a further assumption has to be made. The first alternative may be very restrictive, especially since the origin of the flow has to be specified; instead it



will be assumed that, once the potential core has disappeared, the integral quantities

$$\psi_i = \int_0^{\infty} \left( \frac{u}{u_m} \right)^i d \left( \frac{y}{y_{\frac{1}{2}}} \right), \quad i = 1, 2 \quad (5.11)$$

remain constant along the flow. This assumption is not exact as, in general, complete similarity is not possible in a plane turbulent wall jet as Reference (38) quotes, the inner and outer layers growing at different rates. But the effect of non-similarity on the nondimensional velocity profiles and on the ratio  $y_m/y_{\frac{1}{2}}$  is so small that it can hardly be noticed from the experimental data present in the literature; the deviations lie almost within the experimental accuracy. Nondimensional profiles are shown in References (3), (23), (31) and (12); a systematic deviation between profiles at different  $x$ -stations can only be noticed in the inner layer of the experiments of Reference (12), and in this reference it is stated that «an approximate ratio of  $y_m/y_{\frac{1}{2}}$  of 0.15 represented the variation of  $y_m$  with reasonable accuracy».

Equations (5.9) and (5.10) can now be rewritten in the form:

$$\frac{1}{u_m^{*2}} \frac{d}{dx^*} (u_m^{*2} \theta_2) = -\sigma_s \quad (5.12)$$

$$\frac{1}{u_m^{*3}} \frac{d}{dx^*} (u_m^{*3} \theta_2) = -2\bar{\sigma}\varphi \quad (5.13)$$

with

$$\theta_2 = y_{\frac{1}{2}}^* \cdot \psi_2 \quad (5.14)$$

$$y_{\frac{1}{2}}^* = y_{\frac{1}{2}} / y_C \quad (5.15)$$

$$x^* = x / y_C \quad (5.16)$$

$$u_m^* = u_m / u_C \quad (5.17)$$

$$\varphi = \varphi_2 / \varphi_3 \quad (5.18)$$

The expressions for  $\sigma_s$  and  $\bar{\sigma}$ , presented in References (7) and (8), are here repeated in terms of  $u_m^*$  and  $\theta_2$ :

$$\sigma_s = \frac{0.398}{\ln^2(1.55 R_C u_m^* \theta_2)} \quad (5.19)$$

$$\bar{\sigma} = \left( \frac{8}{9} \varphi \right) \sigma_s = 0.01 \left( \frac{4}{3} \varphi \right)^3 \quad (5.20)$$

Solving equations (5.12) and (5.13):

$$\frac{d\theta_2}{dx^*} = -3\sigma_s + 4\bar{\sigma}\varphi \quad (5.21)$$

and

$$\frac{1}{u_m^*} \frac{du_m^*}{dx^*} = -(2\bar{\sigma}\varphi - \sigma_s) \frac{1}{\theta_2} \quad (5.22)$$

Equations (5.12) and (5.13) have already been presented, although in terms of  $y_m$  and  $u_m^*$ , in Reference (7). Here  $\theta_2$  and  $u_m^*$  have been used, and the reason will become apparent in the following discussion. To solve (5.21) and (5.22), the value of  $\varphi$  has to be specified. The values 4.91 and 4.02 for  $\tau_2$  and  $\tau_3$ , with

$$\tau_i = \int_0^{\infty} \left( \frac{u}{u_m} \right)^i d \left( \frac{y}{y_m} \right) \quad i = 1, 2 \quad (5.23)$$

have been proposed by ESCUDIER *et al.* (8). With the value 0.15 for  $y_m/y_{\frac{1}{2}}$  proposed by Reference (12) they are equivalent to:

$$\psi_2 = 0.736 \quad (5.24)$$

$$\psi_3 = 0.603 \quad (5.25)$$

so

$$\varphi = 1.222 \quad (5.26)$$

Using experimental data from BRADSHAW & GEE (3) and GARTSHORE & HAWALESHKA (12), the values of  $\psi_2$  and  $\psi_3$  have been calculated and found to be in agreement with those above within 2%; the ratio  $\varphi = \psi_2/\psi_3$  has been found to be even more constant, within 0.3% of the value 1.222. This is the reason why the set of equations has been presented in terms of  $\varphi$ . As a criticism it must be noticed that the value of  $\varphi_2$  has already been used to find the constant 1.55 in the drag law expression (5.19), but the almost constancy of the logarithm, that will be mentioned later, minimizes the effect of the value chosen.

It should be noticed that the definition (5.14) of  $\theta_2$  has been preferred to one involving  $y_m^*$  and  $\tau_2$  because  $\psi_2$  is readily obtained from experimental data (usually nondimensionalized with  $y_{\frac{1}{2}}$ ), a further assumption for  $y_m/y_{\frac{1}{2}}$  being unnecessary, and also because from the knowledge of  $\theta_2(x)$  we can obtain the more significant value of  $y_{\frac{1}{2}}(x)$  than of  $y_m$ .

The set of equations (5.21) and (5.22) can be solved either analytically or numerically as described below.

5.1.1.1 — Approximate analytical solution

An approximate solution of this set of equations, in terms of  $y_m$  as well as  $y_{\frac{1}{2}}$  and  $u_m$ , has been presented in Reference (7). Unfortunately the final relations are in error: they are deduced correctly below.

If a constant value for  $\sigma_s$  is assumed — and recalling eq. (5.20) this also means a constant  $\bar{\sigma}$  — the equations are immediately solvable. The validity of the approximation can be judged after equations (5.19), (5.20) and (5.26) are substituted in equations (5.21) and (5.22):

$$i. e. \quad \frac{d\theta_2}{dx^*} = 0.064 + \frac{0.221}{\ln^2(1.55 R_C u_m^* \theta_2)} \quad (5.27)$$

$$\frac{1}{u_m^*} \frac{du_m^*}{dx^*} = - \left( 0.032 + \frac{0.310}{\ln^2(1.55 R_C u_m^* \theta_2)} \right) \frac{1}{\theta_2} \quad (5.28)$$

The logarithm has been found to lie between 8 and 12 in Reference (7), and so the second term on the righthand side is very small compared to the first, the value of the logarithm having a very small effect on the total summation. If the value of 10 suggested by ESCUDIER & NICOLL (7) is used, integrating equation (5.27) gives

$$\theta_2 = 0.066 x^* + C. \quad (5.29)$$

An initial condition has to be provided. Although the conditions at the slot are not expected to affect what is going on further downstream, they will certainly influence the distance that the flow has to travel until a certain state is reached. The initial condition proposed by ESCUDIER & NICOLL (7), namely that  $y_{\frac{1}{2}}^* = 1.2$  when  $x^* = 10$ , will certainly not take account of this, but it will be used here for the lack of a better one.

Assuming the constant value of 0.15 for the ratio  $y_m/y_{\frac{1}{2}}$  it is found that:

$$\theta_2 = 0.066 x^* + 0.223, \quad (5.30)$$

and using equation (5.24) in this equation it is found that

$$y_{\frac{1}{2}}^* = 0.090 x^* + 0.30. \quad (5.31)$$

Invoking the relation for  $y_m/y_{\frac{1}{2}}$  leads to:

$$y_m^* = 0.0135 x^* + 0.045 \quad (5.32)$$

and maximum velocity decay can now be obtained by integrating equation (5.22):

$$i. e. \quad u_m^* = C(3.33 + x^*)^{-0.526} \quad (5.33)$$

For the same reasons following equation (5.29) the initial condition  $u^* = 1$  at  $x^* = 10$  proposed by Reference (7) will not take account of the conditions

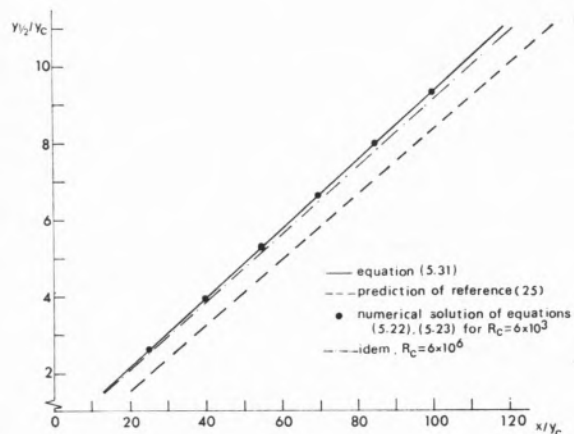


Fig. 22 — Predicted growth rate for the plane wall jet

at the slot; it will be used here for the lack of a better one and leads to:

$$u_m^* = 3.91 (x^* + 3.33)^{-0.526} \quad (5.34)$$

It should be noticed that the approximation of a constant shear stress coefficient,  $\sigma_s$ , rules out any effect of slot Reynolds number on jet growth and maximum velocity decay.

Comparison of prediction with experiment will be performed in section 5.3.

5.1.1.2 — Numerical solution

Equations (5.21) and (5.22) can be integrated numerically. This has been performed using the Runge-Kutta method and the same initial conditions as for the approximate solution.

Examining the data we can see that the predicted rate of growth is almost linear (Fig. 22) and in very close agreement with the prediction of the approximate solution; for  $R_c = 6 \times 10^3$  the predictions of the numerical solution and of (5.31) are almost identical, and for  $R_c = 6 \times 10^6$  a decrease of the order of 2% in the slope is noticed, this very small effect being expected from the discussion following eqs. (5.27) and (5.28).

For the maximum velocity decay, there is also very close agreement between the solutions (Fig. 23), the decay obtained from numerical solution being slightly higher for  $R_c = 6 \times 10^3$ . Again a very small and expected effect of  $R_c$  is noticed, an increase of  $R_c$  implying a slower velocity decay.

Comparison of the present prediction and of the growth rate predicted by PATANKAR (25) is given in Fig. 22. It should be noticed that the use of a different initial condition could render the curves coincident; again this enhances the need for choosing a more reliable initial condition.

5.1.2 — Energetic problem

The aim of this section is to determine an expression for the variation of effectiveness along the plate, using the conservation of enthalpy expressed in eq. (5.4). A solution, that is valid only for the wall jet in a moving stream due to the velocity profile assumed, has been presented by NICOLL & WHITELAW (24) and improved by KACKER, NICOLL & WHITELAW (17). Instead of trying to generalize this method to the present problem, a solution valid only for stagnant surroundings has been obtained and is presented below.

If constant properties are assumed, and this implies that the effect of temperature on density will be ignored, equation (5.4) can be written :

$$\frac{d}{dx^*} (\eta R_\phi) = 0 \tag{5.35}$$

with

$$\eta = \frac{T_w - T_a}{T_c - T_a} = \frac{\Delta T_w}{\Delta T_c} \tag{5.36}$$

and

$$R_\phi = \frac{u_m y_m}{\nu_c} \int_0^\infty \frac{\Delta T}{\Delta T_w} d\left(\frac{y}{y_m}\right) \tag{5.37}$$

Integrating equation (5.35) gives

$$\eta R_\phi = \text{constant} \tag{5.38}$$

and evaluating eq. (5.38) for the plane of slot exit,

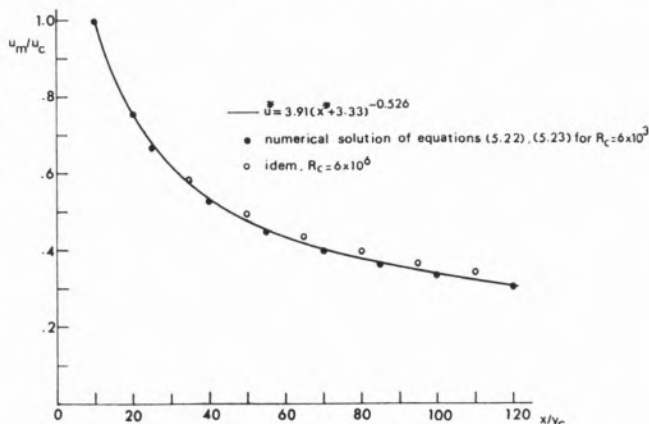


Fig. 23 — Predicted maximum velocity decay for the plane wall jet

assuming constant slot velocity and temperature profiles, yields :

$$\eta = \frac{R_c}{R_\phi} \tag{5.39}$$

This equation will predict  $\eta(x)$  if  $R_\phi$  is expressed in terms of known quantities. To achieve it, a velocity profile composed of two straight lines is assumed

i. e. 
$$\frac{u}{u_m} = \frac{y}{y_m} \quad 0 \leq y \leq y_m \tag{5.40}$$

and 
$$\frac{u}{u_m} = \frac{y - y_G}{y_m - y_G} \quad y_m \leq y \leq y_G \tag{5.41}$$

and a linear temperature profile

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_w} = \left(1 - \frac{y}{y_\phi}\right) \tag{5.42}$$

where  $y_G$  and  $y_\phi$  are the edges of velocity and temperature boundary layers. The straight line velocity assumption is crude, but, as References (24) quotes, is satisfactory for predicting integral quantities; the straight line temperature profile is a good description of reality, far from the slot exit.

With the above assumptions, eq. (5.37) becomes

$$R_\phi = \frac{u_m y_m}{\nu} \left[ \frac{t}{6r'} (3r' - t - 1) \right] \quad (5.43)$$

with 
$$t = \frac{y_G}{y_m} \quad (5.44)$$

and 
$$r' = \frac{y_\phi}{y_m} \quad (5.45)$$

and where the values of  $u_m$  and  $y_m$  are known from the hydrodynamic solution.

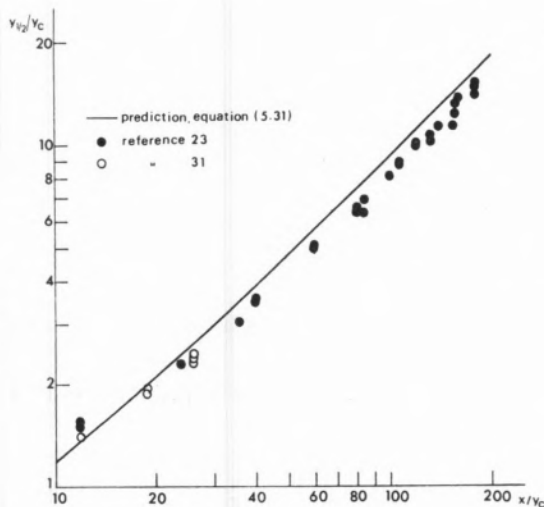


Fig. 24 — Comparison of the predicted growth rate with experiment; plane wall jet

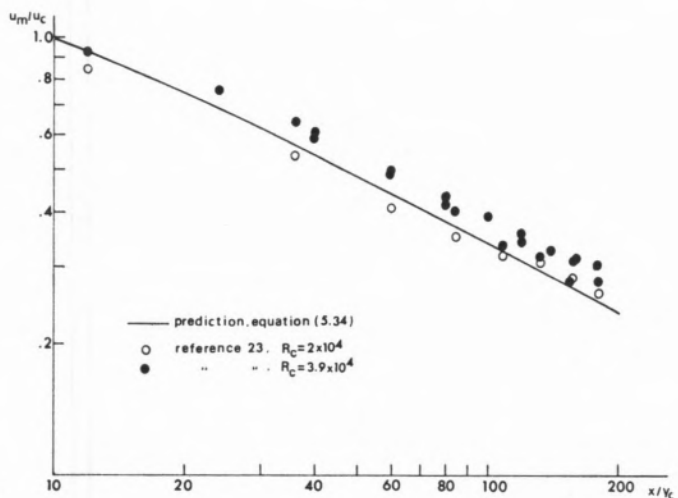


Fig. 25 — Comparison of the predicted maximum velocity decay with experiment; plane wall jet

In order to find  $r'$ , the further assumption is made that, far from the slot exit, the quantity

$$\psi_{\phi 1} = \int_0^\infty \frac{\Delta T}{\Delta T_w} \left( dy / y \frac{1}{2} \right) \quad (5.46)$$

remains constant. This is reasonable as can be seen from the data of SEBAN & BACK (29) and from those of the

present investigation (see section 4.2.1). According to the present data it will be assigned the value :

$$\psi_{\phi 1} = 1.04 \quad (5.47)$$

The use of the linear temperature profile and of the relation  $y_m / y \frac{1}{2} = 0.15$  in eq. (5.46) will lead to

$$r' = \frac{y_\phi}{y_m} = 13.85 \quad (5.48)$$

It is interesting to notice that if the value  $y_G / y_m = 11.3$ , in agreement with the experimental data of BRADSHAW & GEE (3), GARTSHORE & HAWALESKA (12) and SIGALLA (31), is used, it is found that  $y_\phi / y_G = 1.23$ , which is very close to the value proposed by NICOLL & WHITELAW (24). This is a consequence of the fact that the temperature profile is a good description of reality and supports the idea that the concentration

and enthalpy boundary layers are of the same thickness.

The value for  $t$  to use in eq. (5.43) can be found from the definition of  $\psi_2$ . Using eqs. (5.11) and (5.24) and the linear velocity profile given by eqs. (5.40), (5.41) yields ;

$$t = 20 \psi_2 = 14.73 \quad (5.49)$$

As expected, this value is higher than the one found

by experiment, due to the fact that the momentum lost when approximating the velocity by straight lines is being compensated by increasing  $y_G$ . In any event, we notice that this displacement of the edge of the layer, performed where temperatures are low, is not enough to compensate for the enthalpy lost in the inner part of the profile, and this implies that too high a value for effectiveness will be predicted. In particular, if a 1/10 power law is used for the inner velocity profile and the same assumption is used for temperature, values only 3% lower are obtained for effectiveness.

the difference may be due to the rigid initial condition that has been used for the hydrodynamic problem in the present method.

In any event, it has been shown in section 5.1.1.2 that the hydrodynamic approximate solution is reasonably satisfactory. Using equations (5.32) and (5.34) in (5.50) leads to :

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \frac{(x^* + 3.33)^{0.526}}{0.053 x^* + 0.176} \quad (5.52)$$

and this is the proposed expression for the variation

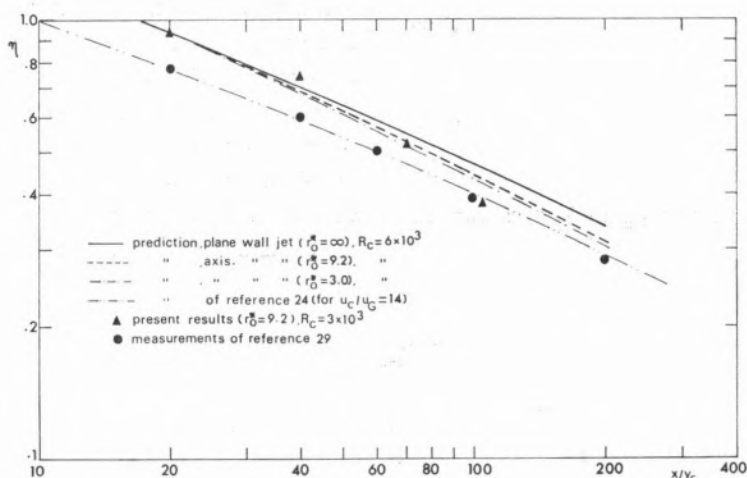


Fig. 26 — Comparison of the predicted effectiveness with experiment; plane and axisymmetric wall jets.

The value of  $R_\phi$  is now expressed in terms of known quantities. From eq. (5.39) it is found :

$$\eta = \frac{1}{u_m^* y_m^* \Phi} \quad (5.50)$$

where  $\Phi$  is given by

$$\Phi = \frac{t}{6r'} (3r' - t - 1) \quad (5.51)$$

The predicted values of effectiveness, for  $R_C = 6 \times 10^3$  and  $R_C = 6 \times 10^6$ , using the values of  $u_m$  and  $y_m$  from the numerical solution of the hydrodynamic equations, are plotted in Fig. 26, the increase of  $R_C$  meaning a slightly higher effectiveness decay. In Fig. 26 is also plotted the prediction of NICOLL & WHITELOW (24) for a plane jet with a free stream with  $\rho_c \bar{u}_c / \rho_G u_G = 14$ ; it is noticed that a translation parallel to the axis  $x/y_C$  would give almost coincidence of both methods and

of effectiveness along the plate for a plane jet in stagnant surroundings.

In section 5.3 comparison with experiment will be presented.

### 5.2 — AXISYMMETRIC WALL JET

In cylindrical coordinates, and for the two-dimensional problem, momentum, mean-kinetic energy and continuity equations are :

$$r \left( u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial r} \right) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial(\tau r)}{\partial r} \quad (5.53)$$

$$r \left( u^2 \frac{\partial u}{\partial x} + u v \frac{\partial u}{\partial r} \right) = \frac{u}{\rho} \frac{\partial(\tau r)}{\partial r} \quad (5.54)$$

$$\frac{\partial(ru)}{\partial x} + \frac{\partial(rv)}{\partial r} = 0 \quad (5.55)$$



where  $x$  and  $r$  are distances measured along the axis and the radius of the body,  $u$  and  $v$  are the mean velocities in those directions and  $\tau$  the total shear stress.

In addition, the equation of conservation of enthalpy is

$$\frac{d}{dx} \left( \int_0^\infty \rho u \Delta h r dr \right) = 0 \tag{5.56}$$

where  $\Delta h = h - h_a$  and  $h_a$  is the ambient enthalpy. The hydrodynamic and energetic problems will be considered separately in sections 5.2.1 and 5.2.2.

5.2.1 — Hydrodynamic problem

Integrating eqs. (5.53) and (5.54) across the flow, using the continuity equation to eliminate  $v$ , and noticing that the shear stress vanishes at the edge of the layer, the momentum and mean-kinetic energy integrated equations, in cylindrical coordinates, are found :

$$\frac{1}{r_0} \frac{d}{dx} \int_{r_0}^{r_G} u^2 (r_0 + y) dr = - \frac{\tau_s}{\rho} \tag{5.57}$$

$$\frac{d}{dx} \int_{r_0}^{r_G} u^3 (r_0 + y) dr = - 2 \int_{r_0}^{r_G} \frac{\tau}{\rho} \frac{\partial u}{\partial r} (r_0 + y) dr \tag{5.58}$$

where  $r$  is the distance measured along the radius from the axis and  $y$  from the wall,  $r_0$  is the radius of the cylinder and  $\tau$  the shear stress.

Comparing these equations with those for the plane jet it may be seen that an additional term appears on the left-hand side of each equation and on the right-hand side of eq. (5.58), their weight increasing with curvature. A procedure analogous to that used in section 5.1.1 will be pursued here, but it is now necessary to find if the assumption of constancy of the integral quantities  $\eta_2$  and  $\eta_3$  stands for curved surfaces and also another assumption will have to be made to evaluate the additional terms.

It was mentioned that for the plane jet, although complete similarity does not exist, the integral quantities  $\eta_2$  and  $\eta_3$  remain almost constant along the flow.

In an axisymmetric wall jet the inner layer is expected to adapt itself to curvature, while the outer flow, much more dependent on the surrounding conditions, must behave as for the plane jet, the non-similarity thus being enhanced. This expectation is confirmed by the experiment of STARR & SPARROW (35); but if  $\eta_2$  and  $\eta_3$  are calculated using their velocity data and also those of the present author, they are found to be almost constant for the different  $x$ -stations and similar to those proposed by Reference (7) for the plane wall jet. This assumption is then valid, although the present method is not expected to stand for situations where the boundary layer is so thick, compared to the radius of the cylinder, that the velocity profiles are substantially non-similar.

To evaluate the additional terms mentioned above a velocity profile composed of two straight lines was assumed, in addition to a ramp mixing length hypothesis for shear stress, as is shown in Appendix B. The approximation for the velocity may seem very crude, but it is noticed that the integrals to be calculated are weighted with the distance  $y$  measured above the wall; it is thus only of importance to describe well the outer layer and this is achieved by the profile proposed.

With these assumptions equations (5.57) and (5.58) become:

$$\begin{aligned} \frac{1}{u_m^{*2}} \frac{d}{dx^*} (u_m^{*2} y_m^*) + \frac{t(t+2)}{12\eta_2} \frac{1}{r_0^* u_m^{*2}} \frac{d}{dx^*} (u_m^{*2} y_m^{*2}) = \\ = - \frac{\sigma_s}{\eta_2} \end{aligned} \tag{5.59}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{u^{*3}} \frac{d}{dx^*} (u_m^{*3} y_m^*) + \frac{t(t+3)}{20\eta_3} \frac{1}{r_0^* u_m^{*3}} \frac{d}{dx^*} (u_m^{*3} y_m^{*2}) = \\ = - \frac{2\bar{\sigma}}{\eta_3} - \frac{y_m^*}{r_0^*} \cdot E \end{aligned} \tag{5.60}$$

$$\begin{aligned} \text{with } E = \frac{1}{2\eta_3(1-t)^3} \left\{ K^2 \left[ 1 + (1-t)^3 - \left( \frac{\lambda}{K} \right) 4t^4 \right] - \right. \\ \left. - 2 \left( \frac{\lambda}{K} \right)^2 t^4 (K^2 \lambda^2) \right\} \end{aligned} \tag{5.61}$$

and

$$\eta_2 = 4.91 \quad (5.62)$$

$$\eta_3 = 4.02 \quad (5.63)$$

$$r_o^* = r_o/y_C : \quad (5.64)$$

here  $K$  and  $\lambda$  are mixing length constants and the values 0.41 and 0.075 have been assigned to them.

The integration of these equations will give the predicted maximum velocity decay  $u_m^*(x)$  and rate of growth  $y_m^*(x)$  if relations for  $t$ ,  $\sigma_s$  and  $\bar{\sigma}$  are used. The value 11.30 for  $t$  is selected and the following relations proposed by References (7) and (8) for the plane jet:

$$\sigma_s = \frac{0.398}{\ln^2(7.62 R_C u_m^* y_m^*)} \quad (5.19-a)$$

$$\bar{\sigma} = \left( \frac{8}{9} \frac{\eta_3}{\eta_2} \right) \sigma_s + 0.01 \left( \frac{4}{3} \frac{\eta_3}{\eta_2} \right)^3 \quad (5.20-a)$$

The reasons for this choice follow below.

In section 5.1.2 the value of  $t$  was found from the condition that  $\eta_2$  should be the same for the assumed and experimental velocity profiles. But, as mentioned, here it is of interest to describe well the flow in the outer layer and thus  $t$  must be selected in accordance with experiment. Although the high turbulence level found in the edge of the layer make this determination difficult, the value 11.30 proposed is typical of a plane wall jet and of the results of the present author, and will be found to lead to reasonable predictions.

For the axisymmetric jet STARR & SPARROW (35) proposed for shear stress a relation that can be written in the form

$$(\sigma_s)_{\text{axi}} = (\sigma_s)_{\text{plane}} + \sigma_1 \quad (5.65)$$

with

$$\sigma_1 = 24.05 \left[ \frac{r_o u_m}{\nu} (\sigma_s)_{\text{axi}} \right]^{-1.27} R_m^{-0.25} \quad (5.66)$$

This means that the effect of curvature is to increase shear stress, the correction being more important for higher curvature and, for the same cylinder, increasing as one proceeds downstream. Assuming that the form of the shear work integral relation is the same as that given by equation (5.20), the effect of curvature will

only be determined by the correction of  $\sigma_s$ , as the ratio  $\eta_2/\eta_3$  is almost the same for the plane and axisymmetric wall jet; thus it will also increase with curvature and with the distance downstream. But it was found that, as for the plane jet, the predicted maximum velocity decay and rate of growth are rather insensitive to the input for  $\sigma$  and  $\bar{\sigma}$ . In particular for  $R_C = 6 \times 10^3$  and  $x^* = 100$ , although the correction for shear stress means a 25% increase in the value given by eq. (5.19), the value of  $y_m^*$  obtained from the integration of equation (5.59) and (5.60) using eq. (5.65) for the shear stress was only 0.5% higher than if calculated with the aid of eq. (5.19), and the value of  $u_m^*$  only 1.2% lower. So expressions (5.19) and (5.20) can be considered valid for the purpose of solving the proposed set of equations.

With the aid of experimental relations discussed above, equations (5.59) and (5.60) have been integrated, using the Runge-Kutta method,

for

$$R_C = 6 \times 10^3 \quad \text{and} \quad r_o^* = 9.2 ;$$

$$R_C = 6 \times 10^6 \quad \text{and} \quad r_o^* = 9.2 ;$$

$$R_C = 6 \times 10^3 \quad \text{and} \quad r_o^* = 3.0 .$$

The results are plotted in Fig. 27.

The predicted effect of curvature, determined by the parameter  $r_o^*$ , is to decrease the thickness of the inner layer, the rate of growth being not linear; the predicted maximum velocity decay is not very much affected by curvature and both are, as for the plane jet, rather insensitive to the slot Reynolds number.

Comparison of prediction and experiment will be performed in section 5.3.

### 5.2.2 — Energetic problem

The variation of effectiveness along the axis of an axisymmetric jet in stagnant surroundings can be obtained in a similar way to that presented in section 5.1.2. Assuming constant properties the equation of conservation of enthalpy (5.56) can be re-written in the form

$$\frac{d}{dx} [\eta (r_o R_\phi + y_C R_\theta)] = 0 \quad (5.67)$$

where  $\eta$  is the effectiveness,  $r_o$  the radius of the cylinder,  $y_C$  the slot height and  $R_\phi$  and  $R_\theta$  nondimensional quan-

ties, the first having already been used in section 5.1.2, given by

$$R_\phi = \frac{u_m y_m}{\nu_c} \int_0^\infty \frac{u}{u_m} \frac{\Delta T}{\Delta T_w} d\left(\frac{y}{y_m}\right) = -\frac{u_m y_m}{\nu_c} \Phi \tag{5.37}$$

$$R_\theta = \frac{u_m y_m}{\nu_c} \int_0^\infty \frac{u}{u_m} \frac{\Delta T}{\Delta T_w} \frac{y}{y_c} d\left(\frac{y}{y_m}\right) = -\frac{u_m y_m}{\nu_c} \theta \tag{5.68}$$

Equation (5.67) can be immediately integrated and the constant of integration is easily determined by

perature and velocity profiles it was already found in section 5.1.2 that

$$\Phi = \frac{t}{6 r'} (3 r' - t - 1) . \tag{5.51}$$

Using the same assumptions for profiles given by equation (5.68) it is found that

$$\theta = \frac{y_m^*}{6} \left[ 1 + t^2 - \frac{t}{2 r'} (t^2 + t + 1) \right] . \tag{5.70}$$

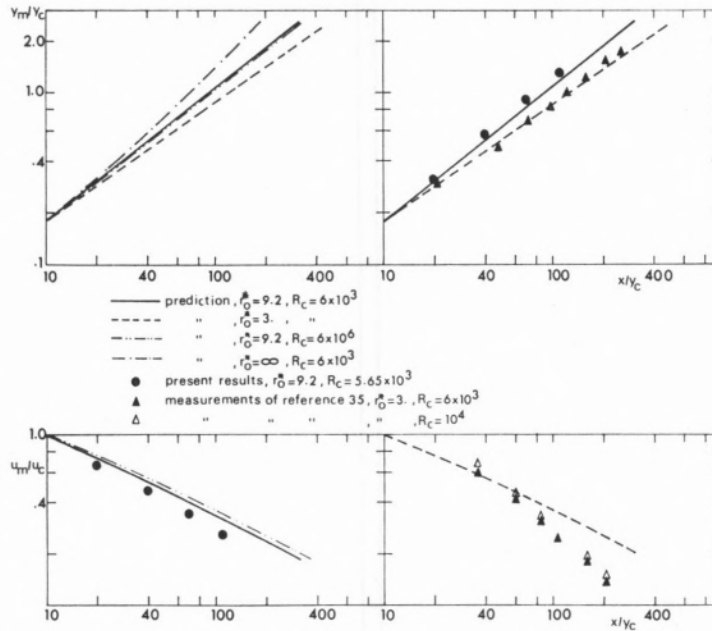


Fig. 27 — Prediction of the growth rate and maximum velocity decay for the axisymmetric wall jet and comparison with experiment

conditions at the plane of slot exit, assuming uniform velocity and temperature profiles. It is found that

$$\eta = \frac{2 r_o^* + 1}{2 u_m^* y_m^* (r_o^* \Phi + \theta)} . \tag{5.69}$$

To find the effectiveness,  $\Phi$  and  $\theta$  have to be expressed in terms of known quantities. Assuming linear tem-

The decay of effectiveness is now given by eq. (5.69) with the aid of (5.51) and (5.70), the values of  $u_m^*$  and  $y_m^*$  being obtained from the solution of the hydrodynamic problem.

The predicted values of effectiveness for an axisymmetric body with  $r_o^* = 9.2$  as well as 3.0, for  $R_c = 6 \times 10^3$ , and for  $r_o^* = 9.2$  and  $R_c = 6 \times 10^6$ , are plotted in

Fig. 26. It is apparent that the decay for  $r_o^* = 9.2$  is higher than that for the plane jet, and that an increase of curvature to  $r_o^* = 3.0$  will increase the decay by a much smaller amount.

### 5.3 — COMPARISON OF PREDICTION AND EXPERIMENT

In the preceding chapters predictions for the growth rate of the inner layer, maximum velocity decay and effectiveness for the plane and axisymmetric wall jet have been presented; they are here compared with experiment.

For the plane wall jet the predicted growth rate is higher than the one found by experiment by MYERS *et al.* (23) (Fig. 24) (a different initial condition will lead to better agreement) and the maximum velocity decay agrees with the data of the same authors. The prediction for effectiveness, shown in Fig. 26, is shifted in relation to the data of SEBAN & BACK (12); if the discussion following equation 1.2 is recalled, the difference is explained.

For the axisymmetric wall jet the predictions for the hydrodynamic quantities for the two different values 9.2 and 3.0 of the curvature parameter  $r_o^*$  are compared in Fig. 27 with those of the present investigation and of STARR & SPARROW (35). It is noticed that the effect of curvature in decreasing the thickness of the inner layer is taken account of. The predicted maximum velocity shows higher values than those measured by the present author but the two would be coincident if the first experimental point was used as initial condition for the integration procedure; the data of Reference (35) show a pronounced effect of curvature and slot Reynolds number that is not predicted. The effectiveness predicted for the axisymmetric wall jet is compared with the data of the present experiment (Fig. 26); it shows agreement up to seventy slot heights.

## 6 — CONCLUSIONS

The reported experimental investigation of an axisymmetric wall jet leads to the following conclusions:

- (i) The effects of curvature, for the geometry used, are negligible up to a distance of sixty slot heights. They cease to be negligible as the distance downstream increases beyond this point, i. e., as the ratio of boundary layer thickness to radius of curvature increases.
- (ii) The velocity profiles show a departure from similarity in the inner layer, but no difference in the ratio of the growth of the inner to the growth of the outer layer is detectable within the experimental accuracy.
- (iii) The characteristic thickness of the wall jet,  $y \frac{1}{2}$ , is a linear function of  $x/y_c$  (i. e.  $dy \frac{1}{2} / dx = 0.072$  for  $R_c = 3.95 \times 10^3$ ) and is the same as for the plane wall jet; the growth rate decreases with an increase in slot Reynolds number and in slot temperature.
- (iv) The maximum velocity decay is the same as for the plane wall jet up to sixty slot heights; it becomes higher after this distance. An increase in slot Reynolds number implies a slower decay and an increase in slot temperature tends to depress the value for the maximum velocity.
- (v) A change in slot geometry (see Fig. 2) induces a change in the virtual origin of the jet of about five slot heights.
- (vi) When represented on a CLAUSER plot (5), the present measurements indicate that values of the «Universal Constants» K and E of 0.41 and 7.7 are no more or no less justifiable than values of 0.436 and 10.9
- (vii) The region where a law of the wall may be valid (in this case,  $y^+ \approx 20$  to 50) is shorter than for the boundary layer over a cylinder of similar diameter ( $y^+ \approx 30$  to 200, Reference 39) and increases with the distance downstream. There is no evidence of a defect law.
- (viii) The temperature profiles are not similar.
- (ix) A decrease in the density of the injected fluid induces lower values for effectiveness.

(x) The values of the effectiveness decay are the same when the slot temperature profiles are of different shape (see Fig. 20) and vary by 10% in the mean enthalpy.

The analytical model developed leads to the following conclusions:

(i) The predicted growth rate for the two different geometries of the present experiment and of Reference (35) agree with the experimental values within 10%.

(ii) The predicted maximum velocity decay for the geometry used in the present investigation agrees with the measured values within 5%. The experimental values of Reference 35 show a higher velocity decay than the prediction, the difference being of about 30% in the value of maximum velocity for  $x/y_c = 110$ .

(iii) The prediction of effectiveness for the geometry of the present investigation agrees with the measured values within 10%.

APPENDIX

1 — MOMENTUM INTEGRATED EQUATION

The momentum integrated equation is

$$\frac{1}{r_o} \frac{d}{dx} \int_{r_o}^{r_G} u^2 r dr = - \frac{\tau_w}{\rho} \quad (5.57)$$

Using

$$r = r_o + y$$

and assuming that  $\eta_2$  is a constant leads to :

$$\eta_2 \frac{d}{dx} (u_m^2 y_m) + \frac{1}{r_o} \frac{d}{dx} \left[ u_m^2 y_m \int_0^{y_G/y_m} \left( \frac{u}{u_m} \right)^2 y d \left( \frac{y}{y_m} \right) \right] = - \frac{\tau_w}{\rho} \quad (1.1)$$

To evaluate the integral a linear velocity profile composed of two straight lines is assumed

$$\frac{u}{u_m} = \frac{y}{y_m} \quad 0 \leq y \leq y_m \quad (1.2)$$

$$\frac{u}{u_m} = \frac{y - y_G}{y_m - y_G} \quad y_m \leq y \leq y_G \quad (1.3)$$

Then :

$$\int_0^t \left( \frac{u}{u_m} \right)^2 y d \left( \frac{y}{y_m} \right) = y_m \frac{t(t+2)}{12} \quad (1.4)$$

where

$$t = \frac{y_G}{y_m}$$

In accordance with the hypothesis of similarity of the velocity profiles  $t$  is not a function of  $x$ . Using equation (1.4) in (1.1) it is found

$$\frac{1}{u_m^2} \frac{d}{dx^*} (u_m^2 y_m^*) + \frac{t(t+2)}{12 \eta_2} \frac{1}{r_o^* u_m^{*2}} \frac{d}{dx^*} (u_m^{*2} y_m^{*2}) = - \frac{\sigma_S}{\eta_2} \quad (5.59)$$

2 — KINETIC-ENERGY INTEGRATED EQUATION

The kinetic-energy integrated equation is

$$\frac{d}{dx} \int_{r_o}^{r_G} u^3 r dr = -2 \int_{r_o}^{r_G} \frac{\tau}{\rho} \frac{\partial u}{\partial r} r dr \quad (5.58)$$



The left and right-hand sides will be treated separately. Assuming that  $\eta_3$  is constant

$$\begin{aligned} \text{L. H. S.} &= r_o \eta_3 \frac{d}{dx} (u_m^3 y_m) + \frac{d}{dx} \\ &\left[ u_m^3 y_m \int_0^\infty \left( \frac{u}{u_m} \right)^3 y d \left( \frac{y}{y_m} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.1)$$

The integral can be evaluated using the profile of equations (1.2) and (1.3) for velocity:

$$\int_0^t \left( \frac{u}{u_m} \right)^3 y d \left( \frac{y}{y_m} \right) = y_m \frac{t(t+3)}{20} \quad (2.2)$$

where  $t$  is constant, so:

$$\text{L. H. S.} = r_o \eta_3 \frac{d}{dx} (u_m^3 y_m) + \frac{t(t+3)}{20} \frac{d}{dx} (u_m^3 y_m^2) \quad (2.3)$$

The right-hand side of equation (5.58) becomes

$$\begin{aligned} \text{R. H. S.} &= -2 r_o u_m^3 \bar{\sigma} - 2 \int_0^\infty \frac{\tau}{\rho} \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right) y dy = \\ &= -2 r_o u_m^3 \bar{\sigma} - 2 \epsilon \end{aligned} \quad (2.4)$$

To evaluate  $\epsilon$  a mixing length hypothesis is used

$$\frac{\tau}{\rho} = l^2 \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right) \cdot \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right| \quad (2.5)$$

with the ramp profile:

$$l_1 = Ky \quad 0 \leq y/y_G \leq \lambda/K \quad (2.6)$$

$$l_2 = \lambda y_G \quad \lambda/K \leq y/y_G \leq 1 \quad (2.7)$$

With the values 0.41 and 0.075 for  $K$  and  $\lambda$  and the value of  $y_G/y_m$  of equation (5.49) the point  $y_1$ , where the two equations (2.6) and (2.7) match, is beyond the point of maximum velocity  $y_m$  and thus  $\epsilon$  can be written

$$\begin{aligned} \epsilon &= K^2 \int_0^{y_m} \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^3 y^3 dy - K^2 \int_{y_m}^{y_1} \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^3 \\ & y^3 dy - \lambda^2 y_G^2 \int_{y_1}^{y_G} \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^3 y dy \end{aligned} \quad (2.8)$$

Using the velocity profile proposed above and noting that

$$\frac{y_1}{y_m} = \frac{\lambda}{K} t \quad (2.9)$$

it is found that

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{u_m^3 y_m}{4(1-t)^3} \left\{ K^2 \left[ 1 + \right. \right. \\ & \left. \left. + (1-t)^3 - \left( \frac{\lambda}{K} \right)^4 t^4 \right] - 2 \left( \frac{\lambda}{K} \right)^2 t^4 (K^2 - \lambda^2) \right\} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Using this expression in equation (2.4) and attending to (2.3) it is found

$$\begin{aligned} &\frac{1}{u_m^{*3}} \frac{d}{dx^*} (u_m^{*3} y_m^*) + \\ &+ \frac{t(t+3)}{20 r_o^* \eta_3} \frac{1}{u_m^{*3}} \frac{d}{dx^*} (u_m^{*3} y_m^{*2}) = - \frac{2 \bar{\sigma}}{\eta_3} - \frac{y_m^*}{r_o^*} \cdot E \end{aligned} \quad (5.60)$$

with

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2 \eta_3 (1-t)^3} \left\{ K^2 \left[ 1 + (1-t)^3 - \left( \frac{\lambda}{K} \right)^4 t^4 \right] - \right. \\ & \left. - 2 \left( \frac{\lambda}{K} \right)^2 t^4 (K^2 - \lambda^2) \right\} \end{aligned} \quad (5.61)$$

### NOMENCLATURE

Symbol	Meaning	Defined by
E	«Universal Constant»	equation 4.1
h	specific enthalpy	
K	«Universal Constant»	equation 4.1
l	mixing length	
R <sub>C</sub>	Reynolds number based upon u <sub>C</sub> and y <sub>C</sub>	u <sub>C</sub> y <sub>C</sub> / ν <sub>3,9-17</sub>
R <sub>φ</sub>	Reynolds number based on the dimensionless temperature profile	equation 5.37
r	distance measured along the radius from the axis of the cylinder	
r <sub>o</sub>	radius of the cylinder	

$r_o^*$	dimensionless radius of the cylinder	$r_o / y_c$
$r'$	ratio of thickness of temperature boundary layer to thickness of velocity inner layer	$y_\varphi / y_m$
$t$	ratio of thickness of velocity boundary layer to thickness of velocity inner layer	$y_G / y_m$
$u$	velocity in the mainstream direction	
$u_m^*$	dimensionless velocity	$u_m / u_c$
$u_\tau$	friction velocity	$\sqrt{\tau_w / \rho}$
$u^+$	dimensionless velocity	$u / u_\tau$
$v$	velocity normal to the wall	
$x$	distance measured along the wall in the mainstream direction	
$x^*$	dimensionless distance along the wall	$x / y_c$
$y$	distance measured along the radius from the wall	
$y^*$	dimensionless distance normal to the wall	$y / y_c$
$y^+$	dimensionless distance normal to the wall	$y u_\tau / \nu$
$y_c$	slot height	
$y_G$	velocity boundary layer thickness	
$y_\varphi$	temperature boundary layer thickness	
$y \frac{1}{2}$	distance from wall to the point where the velocity is one half the maximum velocity	
$\rho$	fluid density	
$\sigma_s$	local drag coefficient	$\tau_w / (\rho u_m^2)$
$\bar{\sigma}$	shear work integral	
$\tau$	total (laminar plus turbulent) shear stress	
$\nu$	kinematic viscosity of the fluid	
$\Phi$		equation 5.51
$\varphi$		equation 5.18
$\theta_2$		equation 5.14
$\psi_2, \psi_3$		equation 5.11
$\psi_{\varphi 1}$		equation 5.46
$\eta_2, \eta_3$		equation 5.23

$\eta$       adiabatic wall effectiveness      equation 1.1

*Subscripts*

C      pertaining to the flow through the slot  
w      pertaining to the wall ( $y = 0$ )  
a      pertaining to the ambient

**ACKNOWLEDGEMENTS**

*The author acknowledges with gratitude Dr. J. H. Whitelaw, of Imperial College, for the unfailing guidance and encouragement given at all stages of this work.*

*Thanks are also due to Professor J. J. D. Domingos, of Instituto Superior Técnico, for his support and encouragement during the author's stay at Imperial College. The provision of personal financial support by the Instituto de Alta Cultura, Portugal, is also acknowledged.*

*Finally, the author wishes to thank his wife for her help with the preparation of the manuscript.*

**REFERENCES**

1. Baker, E., «Ph. D. Thesis», Univ. London, 1967. See also «Mech. Eng. Dept.», Imperial College, London, Rep. TWF/R/3/, 1967.
2. Bakke, P., *J. Fluid Mech.*, **2**, 467 (1957).
3. Bradshaw, P. and Gee, M. T., *A. R. C., R & M*, 3252 (1962).
4. Bradshaw, P. and Love, E. M., *A. R. C., R & M*, 3205 (1961).
5. Clauser, F. H., *J. Aeron. Sci.*, **21**, 91 (1954).
6. Escudier, M. P., «Ph. D. Thesis», Univ. London, 1967. See also «Mech. Eng. Dept.», Imperial College, London, Rep. TWF/R/6, 1967.
7. Escudier, M. P. and Nicoll, W. B., «Mech. Eng. Dept.», Imperial College, London, Rep. TWF/TN/18, 1966.
8. Escudier, M. P., Nicoll, W. B. and Spalding, D. B., «Mech. Eng. Dept.», Imperial College, London, Rep. TWF/TN/12, 1966.

9. Escudier, M. P., Nicoll, W. B., Spalding, D. B. and Whitelaw, J. H., *Aeronaut. Q.*, **18**, 121 (1967).
10. Eskinazi, S. and Kruka, V., *J. Eng. Mech. Div., Am. Soc. Civil Engrs.*, 125 (1962).
11. Förthmann, E., *Ing. Arch.*, **5**, 42 (1934). See also NACA TM 789.
12. Gartshore, I. and Hawaleshka, C., «Mech. Eng. Res. Lab.», McGill Univ., Montreal, TN 64-5, 1964.
13. Giles, J. A., Hays, A. P. and Sawyer, R. A., *Aeronaut. Q.*, **17**, 201 (1966).
14. Glauert, M. B., *J. Fluid Mech.*, **1**, 625 (1956).
15. Harris, G. L., «von Karman Institute», TN 27, 1965.
16. Hill, B. J., Private communication.
17. Kacker, S. C., Nicoll, W. B. and Whitelaw, J. H., «Mech. Eng. Dept.», Imperial College, London, Rep. TWF/TN/30, 1967.
18. Kruka, V. and Eskinazi, S., *J. Fluid Mech.*, **20**, 555 (1964).
19. Lawrence, R. L., *AIAA Jl.*, **2**, 574 (1964).
20. Mathieu, J., *Publ. Sci. Tech.*, 374 (1961).
21. Mathieu, J. and Tailland, A., *Compt. Rend. Acad. Sci., Aérodynamique, Séance du 29 May 1961*.
22. Mathieu, J. and Tailland, A., *Compt. Rend. Acad. Sci., Aérodynamique*, 265 (1963).
23. Myers, G. E., Schauer, J. J. and Eustis, R. H., «Mech. Eng. Dept.», Stanford Univ., California, Tech. Rep. 1, 1961.
24. Nicoll, W. B. and Whitelaw, J. H., *Intern. J. Heat Mass Transfer*, **10**, 623 (1967).
25. Patankar, S. V., «Ph. D. Thesis», Univ. London, 1967. See also Mech. Eng. Dept., Imperial College, London. Rep. TWF/R/5, 1967.
26. Patankar, S. V. and Spalding, D. B., *A. R. C.*, 27432 (1965).
27. Preston, J. H., *J. Roy. Aeron. Soc.*, **58**, 109 (1954).
28. Schwarz, W. H. and Cosart, W. P., *J. Fluid Mech.*, **10**, 481 (1961).
29. Seban, R. A. and Back, L. H., *Intern. J. Heat Mass Transfer*, **3**, 255 (1961).
30. Shaw, R., *J. Fluid Mech.*, **7**, 560 (1960).
31. Sigalla, A., *J. Roy. Aeron. Soc.*, **62**, 873 (1958).
32. Sigalla, A., *Aircraft Eng.*, **30**, 131 (1958).
33. Spalding, D. B., *A. R. C.*, 25925 (1964).
34. Spalding, D. B., «Mech. Eng. Dept.», Imperial College, London, Rep. TWF/TN/26, 1967.
35. Starr, J. B. and Sparrow, E. M., *J. Fluid Mech.*, **29**, 495 (1967).
36. Whitelaw, J. H., *A. R. C.*, 27373 (1965).
37. Whitelaw, J. H., *A. R. C.*, CP 942 (1967).
38. Whitelaw, J. H., «Lecture notes, » Imperial College, London, 1967.
39. Yun-Sheng-Yu, *J. Ship Research*, 33 (1958).

## RESUMO

Descreve-se a investigação de um jacto, frio ou aquecido, tangente a uma parede axi-simétrica. Desenvolve-se um modelo analítico que permite prever, a partir do conhecimento das condições na fresta, a taxa de crescimento do jacto, o declínio da velocidade máxima e o rendimento adiabático. Analisa-se o efeito do número de Reynolds e da temperatura na fresta nas quantidades hidrodinâmicas e discute-se a validade da «Lei da parede» e da «Lei deficitária». Mostra-se não serem semelhantes os perfis de temperatura e apresenta-se a influência da temperatura e da forma do perfil de temperatura na fresta sobre o rendimento adiabático.



# INDÚSTRIA

## SITUAÇÃO ACTUAL DA INDÚSTRIA QUÍMICA PORTUGUESA — PERSPECTIVAS DE DESENVOLVIMENTO NO PERÍODO DO III PLANO DE FOMENTO

DESENVOLVIMENTO DA INDÚSTRIA QUÍMICA DE BASE ORGÂNICA

CARLOS A. LOPES VAZ

Gabinete de Estudos  
SACOR  
Lisboa - 2

Palestra proferida no I. S. T. durante as manifestações da 3.<sup>a</sup> Semana de Engenharia Químico-Industrial, realizada no Instituto Superior Técnico, em Lisboa, de 25 de Abril a 3 de Maio de 1968.

## 1 — INTRODUÇÃO

Sendo a indústria química uma actividade tão diversificada, que agrupa um conjunto de sectores com características e interesses completamente distintos, não seria lógico apresentar o panorama do seu desenvolvimento sem analisar separadamente, para além dos aspectos globais, alguns dos sectores de maior interesse. Limitar-nos-emos aqui a apresentar as indústrias químicas que têm como base o fabrico ou a utilização de produtos orgânicos.

Constituindo actualmente a indústria de síntese orgânica o sector mais progressivo da indústria química mundial, não poderemos deixar de lamentar a sua fraca representatividade, ou mesmo a sua quase inexistência, na estrutura industrial do País. Não se pretende com esta afirmação criar entre os novos engenheiros um estado de desânimo, mas antes, pelo contrário, ajudá-los a criar uma ideia real e objectiva dos problemas actuais, pois cremos firmemente que as novas gerações irão ter uma boa oportunidade de realização e um papel preponderante no desenvolvimento efectivo de uma indústria química moderna.

Para comodidade de exposição, dividiremos nas seguintes rubricas os sectores de que nos vamos ocupar:

- a) Indústria de síntese orgânica de base;
- b) Produtos derivados dos recursos agrícolas e florestais;
- c) Indústrias paraquímicas;
- d) Indústria químico-orgânica «fina»;
- e) Polímeros de síntese.

Esta classificação, puramente metodológica, tem sobretudo o interesse de permitir realçar duas posições fundamentais dos sectores da nossa indústria química que se apoiam no fabrico ou na utilização de produtos orgânicos:

- 1.<sup>a</sup> — Predominância de uma actividade tradicional que se estabeleceu numa base de aproveitamento dos produtos orgânicos naturais e na preparação, por simples operações físicas de mistura, de produtos de formulação destinados a aplicações bem definidas de outros sectores da actividade económica;
- 2.<sup>a</sup> — Existência de uma actividade incipiente dos sectores mais dinâmicos e mais progressivos — sín-

tese dos produtos de base e intermediários e dos compostos orgânicos macromoleculares.

Entre estas duas posições situa-se a actividade da química orgânica fina, compreendendo o fabrico de produtos activos para as indústrias farmacêuticas, de pesticidas e de corantes, que vai pouco a pouco procurando as oportunidades que lhe advêm da circunstância de não ser muito exigente em capitais e dimensão de fabrico, muito embora necessite de uma base tecnológica complexa e segura.

## 2 — SITUACÃO ACTUAL DOS DIFERENTES SECTORES

Já no relatório de síntese para o projecto do III Plano de Fomento tivemos a oportunidade de apresentar, para cada sector da indústria química, um certo número de dados estatísticos e de apreciações gerais sobre o seu panorama actual e evolução passada.

Para uma melhor situação e análise dos problemas de desenvolvimento, reproduzimos os factos mais salientes que então foram apontados:

### 2.1 — PRODUTOS DE SÍNTESE ORGÂNICA

É extremamente reduzida a gama de fabricações neste sector, que não dispõe, no País, de qualquer tradição, nem no campo industrial nem no da investigação. Apenas se fabrica no País um produto intermediário — o *cloreto de vinilo* — e dois tipos de produtos finais — os *ftalatos de octilo e dibutilo* e o *tricloroetileno*. A produção destes compostos atingiu em 1965 um valor de cerca de 30 000 contos, ou seja cerca de 0.5 % da produção total da indústria química.

Em Espanha, no mesmo ano, a produção da indústria química orgânica de base e de intermediários foi de 4 000 000 de contos, correspondendo a cerca de 8 % da produção global da indústria química.

### 2.2 — PRODUTOS OBTIDOS POR APROVEITAMENTO DOS RECURSOS AGRÍCOLAS E FLORESTAIS

Estes sectores, que podem considerar-se, na sua maioria, como os sectores tradicionais, ocupam ainda na nossa estrutura industrial uma posição predominante. Neles se incluem os *resinosos*, a extracção de *óleos não ali-*

*mentares*, os produtos *amiláceos*, o *álcool etílico*, a *glicerina*, os óleos essenciais e o aproveitamento das algas marinhas para produtos como o *agar-agar* e os *alginatos*.

Com raras excepções, todos estes sectores são caracterizados por uma actividade pouco dinâmica e sujeita a uma concorrência cada vez mais forte dos produtos de síntese. A sua produção tem acusado os reflexos inerentes às contingências do abastecimento de matérias-primas — contingências de quantidades e de preços. A evolução que se tem processado nestes sectores tem sido determinada, ou por um aperfeiçoamento orientado no sentido de continuar a impor a utilização de produtos naturais mais elaborados, e cuja aplicação ainda se justifica, com vantagem, em determinados campos, ou então pela simples oportunidade de aproveitamento dos recursos do País e do custo da mão-de-obra para um abastecimento dos mercados de exportação.

Assim, os *resinosos*, com uma produção em 1965, de cerca de 450 000 contos (7 % do valor da indústria química), destinaram-se, em mais de 80 %, à exportação.

A totalidade dos produtos enumerados, derivados dos recursos naturais, contribuiu em 1965, em cerca de 15 % do valor da indústria química global, o que representa uma cifra demasiado elevada.

### 2.3 — INDÚSTRIAS PARAQUÍMICAS

Dentro das indústrias paraquímicas ou de formulação incluiremos as *tintas e vernizes*, a fabricação de *sabões* e preparação de *detergentes*, as *perfumarias* e cosméticos, a formulação de *pesticidas* e todas as preparações para conservação e outros fins.

Destinando-se estas actividades à obtenção de produtos de consumo directo, elas estabeleceram-se, na maioria dos casos, há já bastantes anos e, apesar de constituírem actividades tradicionais, vão tendo a sua evolução própria, determinada pelas necessidades crescentes de consumo, acentuando-se, no entanto, alguns casos, como o dos *sabões*, em que o advento dos produtos de síntese lhes impõe um retardamento da expansão.

Como se trata de indústrias pouco exigentes em capital e que envolvem uma tecnologia relativamente simples, a sua estrutura desenvolveu-se naturalmente, de uma forma que veio criar certas dificuldades, pelo que se procura uma reorganização com vista à eliminação



ou impedimento das unidades de menor dimensão e mais fracas possibilidades de concorrência.

A produção dos sectores referidos atingiu em 1965 cerca de 1 400 000 contos, com forte predominio dos sabões e detergentes e das tintas.

São de assinalar os crescimentos de produção dos sectores das tintas e vernizes e dos detergentes sintéticos, com taxas que ultrapassam a média de evolução da indústria química em geral.

#### 2.4 — SECTORES DA QUÍMICA ORGÂNICA «FINA»

Para além de uma representação diminuta dos produtos orgânicos para a formulação de pesticidas — o *zinebe* e o *DDT* — e de alguns corantes de síntese (nomeadamente o *preto de sulfuroso*), é sobretudo no campo dos produtos farmacêuticos que mais se tem acentuado o interesse e a actividade da química orgânica de pequena escala, quer pela via de síntese, quer por operações de simples extracção.

Os principais produtos farmacêuticos que se fabricam no País são os antibióticos, alcalóides e hormonas, devendo a sua produção ter ultrapassado já os 50 000 contos em 1965.

A principal actividade da indústria farmacêutica continua, no entanto, a ser dominada pela formulação de medicamentos cuja produção em 1965, deveria ter atingido já os 750 000 contos.

Muito embora esta indústria se apresente com dificuldades de concorrência nos mercados internacionais, devido não só ao aparecimento constante de novos medicamentos e a uma situação muito protegida dos direitos de marcas e patentes, têm-se encontrado algumas oportunidades de exportação.

#### 2.5 — POLÍMEROS DE SÍNTESE

A fabricação de produtos macromoleculares é entre nós uma actividade muito recente e dela se espera uma expansão efectiva num futuro próximo.

Destinando-se estes polímeros ao fabrico de plásticos, de fibras artificiais e sintéticas, e de borracha sintética, apenas as duas primeiras actividades foram até agora iniciadas no nosso país.

Dentro das resinas plásticas fabrica-se já entre nós, em escala modesta, uma gama razoável, sobretudo no grupo das termoendurecíveis — resinas de ureia-for-

maldeído, fenol-formaldeído, resinas alquídicas, poliésteres insaturados e resinas de colofónia modificadas. O fabrico de resinas termoplásticas, que apresentam um interesse muito maior, quer pelo seu campo de aplicação, quer pela sua tecnologia de fabrico, limita-se por enquanto a dois tipos de resinas vinílicas — o PVC e o acetato de polivinilo.

Em 1965 a produção de resinas sintéticas atingiu já cerca de 100 000 contos, devendo, no entanto, ter-se em atenção que uma parte significativa deste valor corresponde a produtos intermediários importados.

No campo da fibras artificiais estabeleceu-se já há alguns anos a indústria de *raione*, que utiliza os polímeros naturais das matérias celulósicas.

A actividade de fibras sintéticas é muito mais jovem e limita-se, por enquanto, a operações de *spinning*, onde os polímeros, importados, são submetidos a uma extrusão para se obterem os fios e as fibras.

Produz-se já hoje no País a fibra de *nylon* e de poliéster e os filamentos de polímeros olefinicos (polietileno e polipropileno).

Em 1965 a produção de fios e fibras não naturais ultrapassou já os 300 000 contos, muito embora as matérias-primas importadas representem uma forte percentagem deste valor.

#### PRODUÇÕES (1965)

Valores em 10<sup>8</sup> contos

	Portugal	Espanha	França
1 — Produtos orgânicos de base e intermediários	170	3 900	21 000
2 — Resinosos	450	260	—
3 — Sabões e detergentes	615	1 340	800 <sup>(1)</sup>
4 — Tintas e vernizes	600	2 290	6 900
5 — Indústria farmacêutica	800	5 940	22 100
6 — Resinas sintéticas	100	1 360	15 800
7 — Fibras artificiais e sintéticas	340	3 010	
8 — Total da indústria química	6 500	34 600	111 900

(<sup>1</sup>) Apenas detergentes

#### 3 — VIAS DE DESENVOLVIMENTO E PERSPECTIVAS DURANTE O III PLANO DE FOMENTO

Durante a preparação do projecto do III Plano de Fomento foi possível elaborar uma lista sistematizada de empreendimentos projectados, cujo interesse funda-

mental se situa, não propriamente numa indicação rígida dos investimentos que irão ser efectuados, mas sim no que essas informações traduzem em termos de concepção, interesses e possibilidades dos industriais perante os objectivos e meios de desenvolvimento.

A insuficiente elaboração com que alguns dos projectos foram apresentados e a dificuldade de programar, para um período de seis anos, o desenvolvimento de um sector que se encontra sujeito a fortes evoluções de ordem tecnológica e conjuntural, permitem-nos afirmar que muitos dos empreendimentos programados se não irão executar, mas que, possivelmente, em contrapartida, outros projectos não anunciados virão a ter certamente uma realização efectiva.

São várias as dificuldades com que depara a indústria química portuguesa, especialmente a de base orgânica, para se lançar decisivamente numa expansão dinâmica. Citaremos, entre outras, as seguintes:

1.<sup>a</sup> — O reduzido mercado de consumo do País, que reflecte o baixo desenvolvimento das actividades económicas consumidoras de produtos químicos. As dimensões de escala das indústrias químicas de base tornam cada vez mais difícil a concorrência de pequenas unidades, sobretudo em países, como o nosso, de mercado bastante aberto.

Para citar apenas um exemplo, referiremos que ainda há quatro anos eram absolutamente competitivas as unidades de produção de etileno com uma capacidade de 80 000 t/ano. Actualmente a dimensão mínima económica situa-se pelo nível das 250 000 t/ano e estão já em montagem unidades de 500 000 t/ano. Em Espanha instalaram-se há dois anos duas unidades de etileno de 60 000 t/ano, que hoje se encontram ultrapassadas;

2.<sup>a</sup> — Nunca existiu em Portugal uma actividade tradicional de síntese orgânica, como na maioria dos países europeus, que utilizaram, até ao período do após-guerra, o carvão como matéria-prima e que hoje estão a substituir por processos com base no petróleo.

Também nunca se estabeleceu no País uma actividade representativa de investigação científica que pudesse impulsionar o desenvolvimento de novos processos e fomentar algumas ideias de desenvolvimento adequadas às condições do País;

3.<sup>a</sup> — Os fortes investimentos exigidos pela indústria química de base e as dificuldades de financiamento do momento presente.

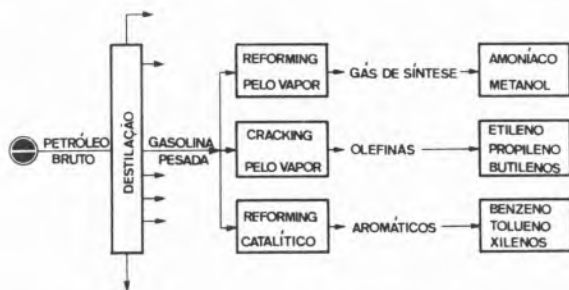
É possível que durante o período do III Plano de Fomento estas dificuldades se mantenham e se não assista ainda a uma expansão significativa desta indústria, de uma forma que seria desejável, mas parece-nos de primordial importância que se definam, com objectividade, as vias de desenvolvimento que melhores possibilidades apresentem e que melhor se enquadrem com as condições específicas do País. Além disso, torna-se necessário que se preparem, nos diferentes domínios, as estruturas e bases que possibilitem esse desenvolvimento nos períodos ulteriores.

Pela análise dos investimentos previstos, depreende-se que uma grande parte se destina a aumentar a capacidade de produções já existentes, sendo apenas os sectores dos corantes, indústria farmacêutica e petroquímica que anunciam produtos novos.

O papel da *petroquímica* no desenvolvimento da indústria de síntese orgânica virá certamente a ser preponderante. Não existindo no País recursos naturais de hidrocarbonetos de utilização imediata para a indústria petroquímica (como acontece nos U. S., Itália e França), esta terá de se apoiar no fornecimento de matérias-primas a partir das refinarias de petróleo.

Com a refinaria do Porto que está em construção, o País disporá de uma capacidade de refinação de cerca de 4 000 000 t/ano, o que permite, não só em termos de quantidade mas também de flexibilidade, assegurar a produção das fracções petrolíferas de base que a indústria petroquímica vier a requerer.

Dentro de um esquema ligado com a refinação de petróleos, a matéria-prima fundamental para se estabelecer os esquemas da petroquímica é a gasolina pesada ou nafta.



Esta matéria-prima origina, por operações de *reforming* ou de *cracking*, a produção de hidrocarbonetos

aromáticos ou de olefinas que, juntamente com o gás de síntese, representam os produtos químicos iniciais, a partir dos quais se pode desenvolver todo um esquema complexo de produtos químicos derivados, até aos polímeros de síntese.

As primeiras instalações de base petroquímica foram instaladas no País durante o último decénio e limitam-se por enquanto à produção de amoníaco, cuja capacidade total atinge presentemente o valor de 1000 t/dia. Em ligação com as unidades de gás de síntese já instaladas, deverão montar-se nos próximos anos os fabricos de metanol e de formaldeído, destinando-se este último, fundamentalmente, à produção de resinas de condensação, que encontram na indústria de aglomerados de madeira uma aplicação crescente.

Quanto aos restantes produtos de base que foram referidos, convém salientar que não poderá justificar-se num futuro próximo uma instalação de *cracking* para a produção de olefinas, mas já o fabrico de aromáticos se pode conceber sem grandes receios, num esquema integrado com a produção de gasolinas de alto índice de octano.

Neste sentido se concebeu já o esquema da refinaria do Porto com a flexibilidade necessária para se instalar posteriormente o equipamento adicional necessário à extracção e separação de aromáticos, com uma escala de dimensão que é presentemente competitiva.

Com a produção dos hidrocarbonetos aromáticos poder-se-á fomentar o fabrico de produtos intermédios ou a sua aquisição em condições mais adequadas, enquanto se não justificar a sua produção no País. Como é natural que se estabeleçam mais facilmente numa primeira fase as instalações destinadas à obtenção de produtos finais, nomeadamente os polímeros, o esquema assim concebido poderá consolidar um desenvolvimento mais seguro.

Dentro dos polímeros de síntese, desenvolvem-se interesses e estudos já avançados para a produção de novos tipos de termoplásticos.

No campo das fibras artificiais e sintéticas, novos tipos se irão fabricar, mas o esquema de desenvolvimento

ainda se não apresenta perfeitamente definido e esclarecido, muito embora tivesse surgido um forte interesse da parte dos industriais.

Entre os produtos novos dos outros sectores, parece existirem boas possibilidades de se virem a fabricar outros produtos químicos para as *indústrias farmacêuticas* e de pesticidas e prosseguem os estudos para dar concretização a alguns projectos de corantes de síntese.

Se existem de momento fortes razões que nos impedem de enumerar, em bases consistentes, os investimentos mais prováveis para a instalação de novos produtos, já os projectos de ampliação e renovação das fabricações existentes se apresentam naturalmente mais seguros, mas o seu montante, para os sectores aqui referidos, pouco deverá ultrapassar, durante todo o período, a importância de meio milhão de contos, com forte incidência das indústrias de formulação de medicamentos, tintas, sabões e detergentes.

#### 4 — CONCLUSÃO

Podemos, em resumo, assinalar as ideias fundamentais que foram apresentadas:

- 1 — Coexistência de uma indústria tradicional estabelecida e de uma indústria progressiva incipiente;
- 2 — Dificuldades actuais de desenvolvimento:
  - escassez de mercado
  - estrutura de investigação deficiente;
- 3 — Papel preponderante do petróleo na expansão da indústria orgânica de síntese;
- 4 — Algumas oportunidades oferecidas pela química orgânica «fina».



## ACTUALIDADES

### ACTIVAÇÃO QUÍMICO-ENERGÉTICA E «SENTIDO» DA POLIMERIZAÇÃO

Foi Fritz Lipmann quem verificou não ser indiferente o «sentido» da polimerização, tanto em Bioquímica como em Química Orgânica, e, nomeadamente, na formação dos polipeptidos e ácidos nucleicos. Mostrou que é o mecanismo da activação do monómero que prepara o substrato, inerte pela sua natureza, para a reacção, tanto do ponto de vista da reactividade química como da energética. Salientou que o monómero assim activado pode ligar-se, tanto à «cauda» como à «cabeça» do polímero já formado, que, assim, pode prolongar-se em dois sentidos opostos. Existem, na realidade, numerosos exemplos de crescimento dum cadeia monótona (exemplo ose) ou com cadeia lateral (exemplo peptidos), tanto pela cauda como pela cabeça. Observou Lipmann que a activação, indispensável no processo, se traduz frequentemente pela polarização da ligação química em causa.

Pode apresentar-se a «activação», por exemplo, numa condensação (fig. 1), ou, genéricamente (fig. 2), do modo seguinte:

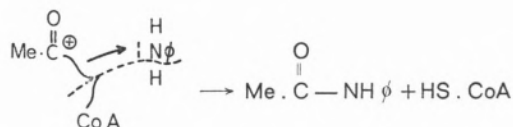


Fig. 1 — Condensação

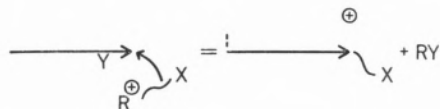


Fig. 2 — «Activação» considerada genéricamente

No exemplo 1, a eliminação do CoA-SH realiza-se à custa da variação da energia livre, devido ao potencial de grupo assinalado por  $\sim$ , segundo Lipmann ( $-\Delta G = -5$  Cal).

É típico do «crescimento pela cauda» a biossíntese de ácidos desoxi-ribonucleicos, indicando a extremidade da seta (extremidade agressiva) o local da activação do monómero que se liga à cauda do polímero, activação que se manifesta, sob o ponto de vista energético, pelo potencial de grupo e, quimicamente, pela activação algo misteriosa, do grupo fosfato P (Fig. 3):

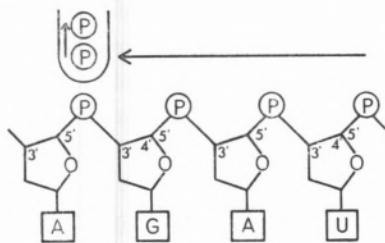


Fig. 3

Generalizando, obter-se-ia:

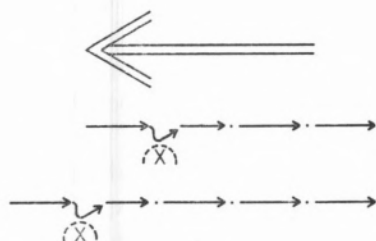
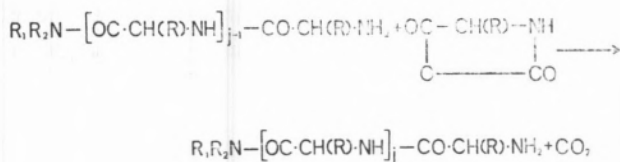


Fig. 4

É exemplo análogo a seguinte síntese orgânica de peptidos, mediante polymerização de N-carboxi-anidridos de aminoácidos. O carboxilo activado sob a forma de anidrido, liga-se ao aminogénio da cauda da cadeia em crescimento:



Quanto ao *prolongamento pela «cabeça»* duma macromolécula, segundo o esquema geral:

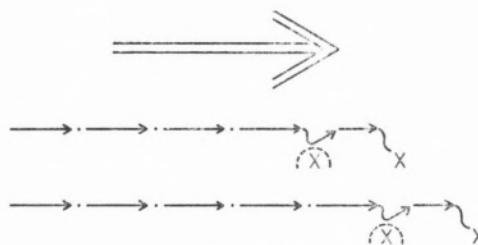


Fig. 5

serve como exemplo o esquema a seguir, em que o ácido gordo ( $\beta$ -ceto-ácido), activado na cabeça pelo -SCoA (coenzima A), sofre ainda activação adicional, na cauda, pela carboxilação do «acetado activo». Análogamente, pode acompanhar-se em Biologia molecular a polymerização dum peptido, com activação pelo ácido t-RNA:

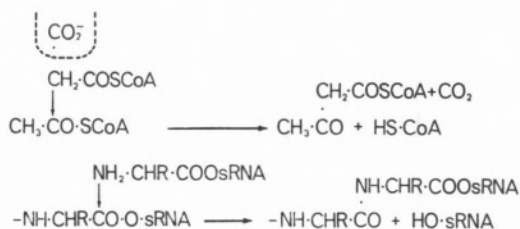


Fig. 6 e 7

Seria exemplo da química orgânica industrial a fabricação do polietileno, onde o monómero é introduzido igualmente na cabeça do polímero. É verdade que não se observa, neste caso, activação análoga à biológica; ela é neste caso, efectuada pelo lítio, catalisador de Ziegler.

Os exemplos apontados parecem ideais para ilustrar o novo conceito de Lipman da polymerização dirigida, ao mesmo tempo que demonstram que o químico-industrial já muito aprendeu com o estudo da química biológica.

KURT JACOBSON





## AS PRIMEIRAS EXPERIÊNCIAS SOBRE O EFEITO DA PRESSÃO NA CONDUTIBILIDADE IÓNICA

F. BARREIRA

Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.)  
Núcleo de Química - Física  
Faculdade de Ciências — Lisboa

Os modelos actualmente adoptados para a descrição dos fenómenos de transporte nos líquidos envolvem expressões onde, explícita ou implicitamente, o estado de compressão do sistema aparece como factor dominante, sendo introduzido através do volume molar e suas variações.

Utilizando como base o princípio do estado de transição de EYRING<sup>(1)</sup>, é-se conduzido à equação

$$\lambda_0 = \frac{1}{6} \frac{Z e_0 L F^2}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^*}{RT}}$$

que contém o parâmetro L, distância média, do salto entre duas posições consecutivas, que é directamente dependente do volume molar e que pode ser modificado, evidentemente, por variações de pressão ou de temperatura.

As modificações de temperatura e de pressão introduzem alterações na condutibilidade equivalente que conduzem, através do termo exponencial, à entalpia e ao volume de activação, quantidades que desempenham papel relevante na interpretação do fenómeno à escala molecular.

Numa extensão deste tratamento, MACEDO & LITOVITZ<sup>(2)</sup> admitiram que os fenómenos de transporte nos líquidos são condicionados por um factor de probabilidade que, por seu turno, se desdobra no produto de outros dois. O primeiro refere-se à probabilidade de a partícula ter a energia necessária para que o salto entre duas posições consecutivas se efectue e o segundo à probabilidade da existência do volume necessário para que possa ocupar a nova posição.

$$p = p_E \times p_V$$

com

$$p_E = k_1 \exp - (E_V^*/RT) \quad p_V = k_2 \exp (\gamma V_t / V_0)$$

onde  $k_1$ ,  $k_2$  e  $\gamma$  são constantes de proporcionalidade,  $V_0$  o volume ocupado pelas moléculas e  $V_t$  o volume livre.

O volume livre pode ser alterado por efeito da pressão, sem que sejam afectados factores energéticos, como

<sup>(1)</sup> GLASSTONE, S., LAIDLER, K. J. e EYRING, H., «The Theory of Rate Processes», McGraw-Hill, New York, 1941.

<sup>(2)</sup> MACEDO, P. B. e LITOVITZ, T. A., *J. Chem. Phys.*, **42**, 245, (1965).

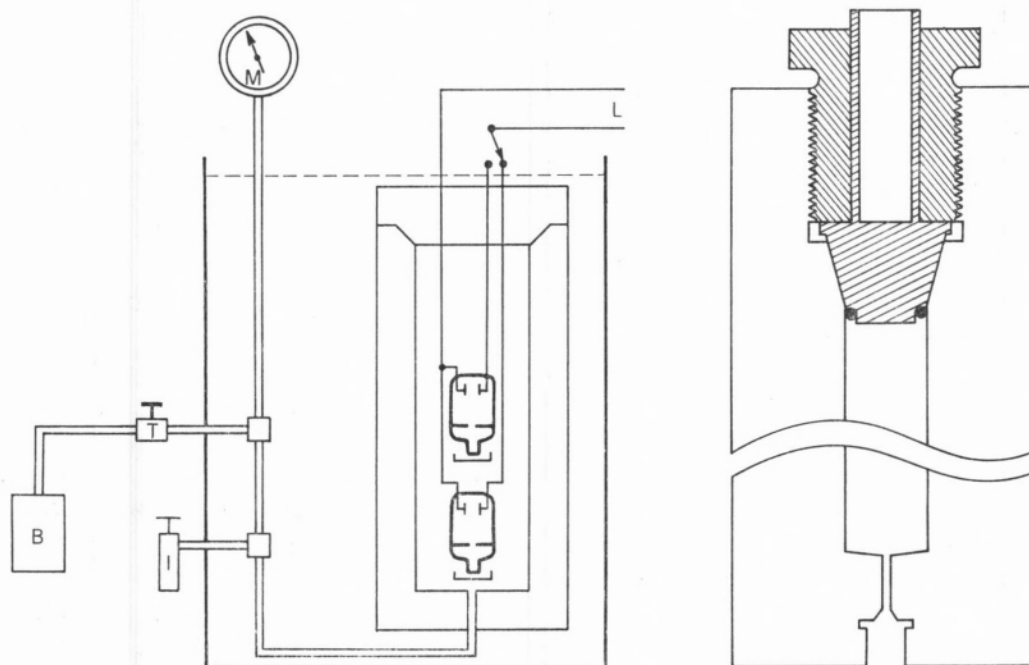


Fig. 1 — (a) Esquema de uma instalação típica destinada a estudos da condutibilidade iónica a pressão elevada; (b) Corte do vaso de pressão.  
 B — bomba geradora de pressão, I — intensificador de pressão para pequenos ajustamentos, L — ligações à ponte de medida, M — manómetro.

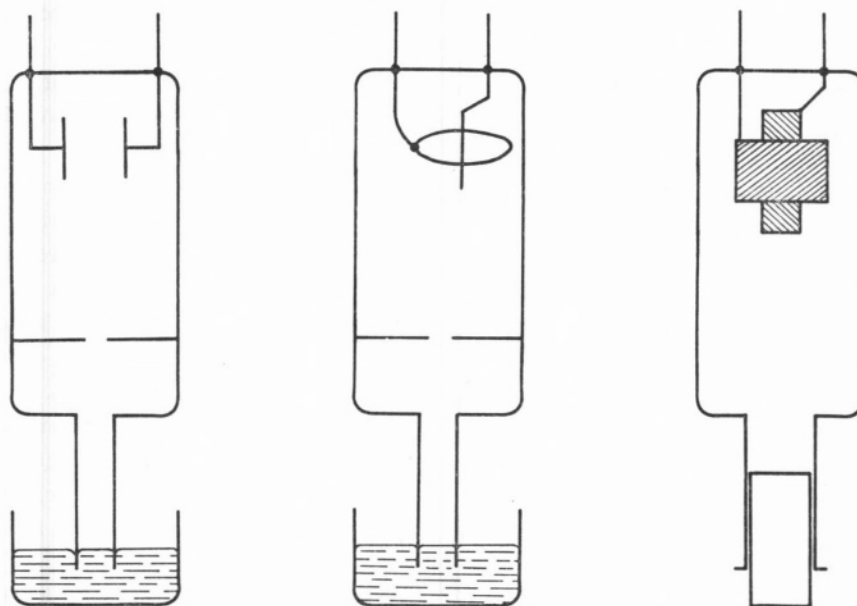


Fig. 2 — Esquemas de tipos de células correntemente usadas na determinação da condutibilidade iónica a pressão elevada.

aconteceria no caso de serem utilizadas variações de temperatura, para conseguir o mesmo efeito.

As variações de pressão nos líquidos, conjugadas com as correspondentes variações de temperatura, permitem efectuar estudos a volume constante, alterados os parâmetros energéticos, que se têm mostrado muito frutuosos do ponto de vista interpretativo.

A possibilidade técnica da geração de pressões elevadas é essencial para a realização de tais estudos. Actualmente é possível dispor de instalações, facilmente montáveis, onde se podem efectuar ensaios até pressões de cerca de uma dezena de milhares de atmosferas, utilizando como fluidos transmissores de pressão óleos ou gases, conforme as temperaturas. O intervalo até 4 000 atm. é o mais frequentemente usado, dado que os problemas técnicos levantados e as medidas de segurança necessárias são compatíveis com um laboratório, possuindo equipamento pouco mais que corrente.

Na fig. 1 representa-se o esquema-tipo de uma instalação destinada a estudos a pressão elevada e um corte de um vaso de pressão. Na fig. 2 estão representados três tipos de células usadas para medidas de condutibilidade iónica a pressão elevada.

Estes meios técnicos, actualmente ao nosso dispor, constituem modificações, em geral devidas à utilização de novos materiais, do equipamento básico, empregado no trabalho pioneiro de BRIDGMAN<sup>(3)</sup>, iniciado no primeiro decénio deste século.

É, em todo o caso, de 1827 o primeiro trabalho que se conhece, relatando estudos sobre o efeito da pressão na condutibilidade<sup>(4)</sup>, que tem por título *Mémoire sur la Compression des Liquides*. É no parágrafo III da memória, com o subtítulo «Recherches sur l'influence de la compression sur la conductibilité électrique», que os autores se ocupam dos efeitos provocados pela pressão sobre a condutibilidade dos líquidos.

Na fig. 3 reproduzimos, do artigo, o respectivo dispositivo experimental. «Trata-se de uma célula formada por um tubo de vidro com cerca de 3 dm de comprimento, fechado nas duas extremidades; nestas estão soldados fios de platina que comunicam com o interior e destinados a servir de eléctrodos para a passagem da corrente. A compressão transmite-se ao líquido, contido no tubo, através de um segundo tubo *t*, soldado ao meio do primeiro, perpendicularmente ao seu comprimento, de maneira a formar uma figura semelhante a um T. É através deste segundo tubo que se

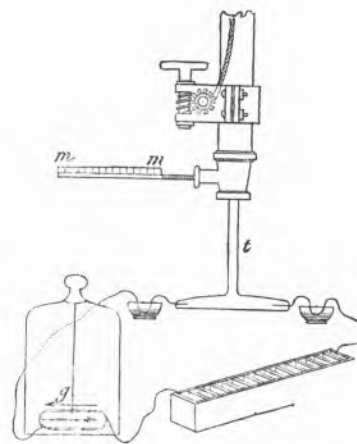


Fig. 3 — Dispositivo experimental usado por Colladon e Sturm nas primeiras determinações do efeito da pressão sobre a condutibilidade, ref. 4.

enchia o aparelho com o líquido. Adaptou-se a seguir uma bomba de compressão munida de um manómetro *mm*».

As pressões que uma tal instalação suportava não iriam, de certo, além de poucas dezenas de atmosferas.

Foram feitas experiências com água destilada, solução concentrada de amoníaco, mercúrio a ácido azótico. O intervalo de pressões utilizado foi de 1 a 30 atm. Só no caso do ácido azótico puderam os autores observar alterações apreciáveis na condutibilidade, por efeito desta diferença de pressão, que se cifraram em cerca de 4,5 %.

A explicação fornecida pelos autores para o fenómeno revela bem o conhecimento das propriedades das soluções, ao tempo, 60 anos antes das observações de ARRHENIUS<sup>(5)</sup> sobre o carácter iónico do material dissolvido. Isto mesmo não lhes permitiu uma explicação, ainda que aproximada, das diferenças de comportamento entre o ácido azótico e os outros líquidos utilizados. Reproduz-se, em seguida, a parte da discussão do artigo original.

La différence de  $16^{\circ}$  provenait par conséquent de la conductibilité imparfaite de l'acide nitrique. La diminution de conductibilité dans cet acide, lorsqu'il est soumis à de fortes pressions, ne

<sup>(3)</sup> BRIDGMAN, P. W., «Physics of High Pressure», G. Bell, London, 1949.

<sup>(4)</sup> COLLADON e STURM, *Ann. Chim. Phys.*, 36, 225, (1827).

<sup>(5)</sup> ARRHENIUS, S., *Z. Physik. Chem.*, 1, 63, (1887).

nous paraît pas provenir de l'obstacle que pourrait opposer au passage de l'électricité le rapprochement de ses particules, puisque dans des liquides plus compressibles, tels que l'eau pure et l'eau saturée d'ammoniaque, ce rapprochement n'influe pas sur la conductibilité. Il nous semble que ce phénomène doit être attribué à une autre cause, c'est-à-dire, au changement que l'accroissement de pression produit dans la force d'affinité des éléments du liquide.

On ne peut expliquer plusieurs phénomènes de conductibilité dans les corps liquides, par exemple, le peu d'intensité d'un courant qui passe à travers de l'eau pure, et l'accroissement considérable de cette intensité par l'addition d'une très-petite quantité d'un acide, d'une base ou d'un sel soluble, qu'en admettant avec plusieurs chimistes et physiciens célèbres que cette transmission du courant s'opère par une suite de compositions et de décompositions successives. Il y a, sans doute, dans tous les cas, une portion de l'électricité qui est transmise par le corps liquide, indépendamment de toute action chimique. Ainsi, dans le mercure, on ne peut soupçonner aucune composition et décomposition possible. L'eau parfaitement pure conduit l'électricité à haute tension, sans aucune séparation de ses éléments. Mais pour des liquides non métalliques et lorsque la force électro-motrice, qui produit le courant, n'a qu'une faible tension, la plus grande partie de l'électricité se transmet à travers le liquide par le transport des molécules électro-positives et électro-négatives. La facilité de décomposition doit alors influencer d'une manière puissante sur l'intensité du courant, et cette intensité diminuera, si une nouvelle cause vient mettre obstacle à la séparation des éléments. Il nous paraît probable que c'est à cette cause que tient la diminution que nous avons observée dans la déviation du galvanomètre, lorsque l'acide nitrique, qui transmettait l'électricité, était soumis à de fortes pressions. En effet, il a été bien établi par les recherches de M. Hall et plusieurs autres qui ont été faites depuis, qu'une forte pression diminue ou empêche la décomposition d'un grand nombre de substances, surtout lorsqu'elles contiennent des éléments gazeux. Il est donc possible que la décomposition rapide de l'acide nitrique par le courant de la pile ait été ralenti par la compression, et qu'il en soit résulté une diminution dans l'intensité du courant. Si telle est réellement la cause de cette diminution de conductibilité dans l'acide nitrique

comprimé, il est probable que le même phénomène a lieu pour l'eau distillée ou chargée d'ammoniaque; mais que, vu son peu de conductibilité, la différence ne peut être mesurée.

De l'observation générale des principaux faits mentionnés dans cet article, nous croyons pouvoir conclure qu'une pression de 30 atmosphères ne change pas d'une manière sensible la conductibilité électrique du mercure, d'une solution concentrée d'ammoniaque et de l'eau distillée; qu'elle produit une diminution dans la conductibilité de l'acide nitrique, et que cet effet peut s'expliquer par l'obstacle que la pression oppose à sa décomposition.

---

Como nota final não queremos deixar de assinalar o facto de que os autores estudaram, noutros parágrafos do mesmo artigo, os problemas da propagação do som e do calor nos líquidos, em função da compressão, o que evidencia, de certo modo, a analogia que previam entre todos estes fenómenos.

---

# NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

---

## REUNIÕES INTERNACIONAIS

---

### 53.<sup>a</sup> FEIRA DAS INDÚSTRIAS SUÍÇA

Basileia, 12 a 22 de Abril de 1969

Esta Feira encerrou com um número de visitantes da ordem de 1 050 000, o que representa o segundo mais alto número desde o ano do jubileu, em 1966.

Estiveram representados 2573 expositores e não pode ter escapado ao visitante atento que a competição entre estes foi extraordinariamente viva, com um volume de transacções feitas extremamente satisfatório, de acordo com a opinião geral.

É de salientar que, entre outros sectores, o das matérias plásticas teve um lugar de relevo nesta Feira, tendo-se constatado o papel crescente que estes produtos têm em todos os campos da construção e as suas possibilidades cada vez maiores.

Verificou-se também, nesta Feira, como há uma intervenção cada vez maior dos químicos na resolução de problemas de materiais, tendo-se encontrado um grande número de produtos químicos ou materiais derivados, graças aos quais é agora possível construir em boas condições de qualidade e de rentabilidade e igualmente conservar e renovar os edifícios existentes.

Como nos anos anteriores, funcionava um *stand* de informação da Associação das Fábricas de Gás Suíças que dava ao visitante uma ideia geral dos novos aparelhos a gás, de fabricação suíça, tendo também os fabricantes dos mesmos aparelhos apresentado os seus próprios *stands*.

A indústria do aquecimento teve uma evolução técnica muito rápida nos dois últimos decénios e numerosas inovações surgiram neste domínio, que o visitante da Feira teve igualmente oportunidade de observar.

A 54.<sup>a</sup> Feira realizar-se-á de 11 a 21 de Abril de 1970, mas, antes dessa data, terão lugar as seguintes Exposições nos pavilhões privativos de Basileia:

- NUCLEX 69 — 2.<sup>a</sup> Exposição Internacional de Indústrias Nucleares — 6 a 11 de Outubro de 1969.
- IGEHO 69 — 3.<sup>a</sup> Exposição sobre Hotelaria — 13 a 19 de Novembro de 1969.
- SURFACE 69 — 2.<sup>a</sup> Exposição Internacional de Tratamentos de Superfície — 19 a 25 de Novembro de 1969.
- SWISSPACK 70 — Exposição Internacional de Embalagem — 3 a 7 de Março de 1970.

## II CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA DOS HETEROCÍCLICOS

Realizou-se em Montpellier (França) este Congresso, de 7 a 11 de Julho de 1969. Presta informações o secretário-geral da IUPAC, Dr. Rudolf Morf, Postbox 165, CH-8058, Zürich-Airport, Suíça.

## II SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE CONTRÔLE QUÍMICO DO AMBIENTE HUMANO

Em Joanesburgo (África do Sul) realizou-se, de 14 a 18 de Julho de 1969, este simpósio, sobre o qual pode prestar informações o secretário-geral da IUPAC, Dr. R. Morf, Postbox 165, CH-8058, Zürich-Airport, Suíça.

## SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE MÉTODOS SINTÉTICOS E MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS EM QUÍMICA ALICÍCLICA

Em Oxford (Inglaterra) realizou-se este Simpósio, de 22 a 24 de Julho de 1969. Presta informações: IUPAC Secretariat, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford, Inglaterra.

## XXII CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

Este Congresso realizou-se em Sidney, de 20 a 27 de Agosto de 1969, organizado pela Academia das Ciências Australiana, interessando os campos da Química-Física, Química Inorgânica e Química Macromoleculares, com os seguintes temas:

### Química-Física

1. Química teórica e espectroscopia atómica e molecular.
2. Forças intermoleculares: sólidos, líquidos, gases e soluções (incluindo electrólitos e fundidos iónicos).
3. Química de altas pressões.
4. Cinética:
  - a) Reacções de radicais livres e espécies excitadas;
  - b) Reacções em fase gasosa por indução térmica;



- c) Cinética da interfase sólido-gás;
  - d) Velocidades e equilíbrios em soluções.
5. A interfase sólido-líquido:
- a) Processos dos eléctrodos e camada dupla;
  - b) Interfases óxido-solução.
6. Simpósio:
- 50 anos de Teoria da Valência (conferencistas convidados).

Química-Macromolecular

1. Cinética da polimerização e propriedades físicas dos polímeros:
- a) Polimerização Craft;
  - b) Polielectrólitos.

Química Inorgânica

1. Química Inorgânica Geral:
- a) Não-metais;
  - b) Metais, excluídos os de transição.
2. Química dos minerais:
- a) Processos interfaciais na extracção de minerais;
  - b) Análise contínua na indústria de minerais.
3. Química do estado sólido:
- a) Preparação e crescimento de cristais, incluindo transporte de vapor e síntese hidrotérmica;
  - b) Caracterização, incluindo sólidos com vazios e fases não-estequiométricas.

Para mais informações:

XXII IUPAC Congress, Box 2249U, G. P. O., Melbourne, Austrália 3001.

XII CONFERÊNCIA INTERNACIONAL  
SOBRE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Por ocasião do XXII Congresso Internacional de Química Pura e Aplicada realizou-se, também em Sidney (Austrália), de 20 a 27 de Agosto de 1969, esta XII ICCO, que era constituída por várias conferências subordinadas aos seguintes temas:

1. Natureza da ligação metal-ligando em complexos de coordenação;
2. Aspectos biológicos dos componentes de coordenação;
3. Mecanismos de substituição e reacções de transferência de electrões;
4. Investigação sobre di-simetria molecular;
5. Equilíbrios complexos em solução;
6. Reactividade de ligandos coordenados e catálise por compostos de coordenação;
7. Estrutura e reactividade de compostos organometálicos.

Para mais informações dirigir-se a:

The Chairman Organizing Committee, XII ICCO, Box 22494, G. P. O., Melbourne, Austrália 3001.

VII CONGRESSO INTERNACIONAL  
SOBRE QUÍMICA MÉDICA

Realizou-se este VII Congresso Internacional em Genebra (Suíça), de 8 a 13 de Setembro de 1969. Informações: Dr. R. Morf, Postbox 165, CH-8058, Zürich-Airport, Suíça.

REUNIÃO DE OUTONO DA CHEMICAL SOCIETY

Southampton, 23 a 25 de Setembro de 1969

A 5.ª Reunião de Outono organizada pela Chemical Society teve um programa constituído por três conferências plenárias e várias comunicações.

As conferências plenárias foram realizadas pelas seguintes entidades, agraciadas com medalhas e prémios Corday-Morgan em 1967:

Prof. A. CARRINGTON (Southampton);  
Prof. R. O. C. NORMAN (York);  
Dr. J. M. THOMAS (North Wales).

Organizaram-se cinco grupos de trabalho, com os seguintes temas:

- Chemical crystallography — «Bond lengths and angles in molecules»;
- Chemical information — «The spectrum of computer-based information resources in chemistry»;
- E. S. R.;
- Molecular beam kinetics;
- Mössbauer.

Os pedidos de informações devem ser dirigidos a:

Dr. John F. Gibson, The Chemical Society, Burlington House, London, W1V 0BN.

NUCLEX 69 — 2.ª FEIRA INTERNACIONAL  
E REUNIÕES TÉCNICAS DA INDÚSTRIA NUCLEAR

Basileia, 6 a 11 de Outubro de 1969

O extraordinário sucesso da primeira exposição NUCLEX, realizada há três anos, encorajou os organizadores a efectuarem a segunda exposição em Basileia, com mais larga representação. Em 7 pavilhões, com uma área coberta de 24 000 m<sup>2</sup>, conta-se com a contribuição de aproximadamente 300 expositores de 20 países.

Praticamente, todos os países que trabalham para a utilização pacífica da energia atómica estão representados na NUCLEX 69. A Indústria e os Governos atribuem uma grande importância a esta exposição.

O programa inclui uma revisão completa dos vários componentes nucleares já ensaiados e dos tipos avançados dos sis-

temas de reactores para centrais nucleares, assim como outros campos de aplicação, tais como: dessalinização da água do mar, equipamento para a utilização dos radioisótopos, etc., e instrumentos e aparelhos para investigação nuclear e desenvolvimento técnico.

Durante a Feira realizar-se-ão conferências técnicas internacionais que versarão sobre os mais importantes campos da ciência nuclear.

Cerca de 85 especialistas, altamente qualificados, relatarão por este processo a sua longa experiência com centrais nucleares e descreverão as perspectivas de desenvolvimento futuro neste campo.

O programa das conferências técnicas é o seguinte:

- 1.ª sessão — Experiência na fabricação, construção e operação de centrais comerciais de energia atómica;
- 2.ª sessão — Plutónio — combustível de alternativa para reactores de energia térmica;
- 3.ª sessão — Reactores conversores avançados — suas perspectivas entre os sistemas existentes e os rápidos;
- 4.ª sessão — Reactores rápidos — perspectivas económicas e técnicas dos diferentes refrigerantes para os reactores rápidos;
- 5.ª sessão — Segurança dos reactores — aspectos industriais e operacionais;
- 6.ª sessão — Perspectivas da automação no *contrôle* das centrais nucleares;
- 7.ª sessão — O uso de radioisótopos para baterias térmicas e eléctricas;
- 8.ª sessão — O uso de radioisótopos e aceleradores para fins de esterilização.

Em complemento do programa inicial e a pedido dos numerosos expositores e visitantes da NUCLEX 69, realizar-se-á a

- 9.ª sessão — Aspectos novos no domínio dos tipos de reactores refrigerados com água leve ou a gás.

Secretaria: Secrétariat NUCLEX 69,  
Boite Postale, CH-4000, Bâle 21, Suíça.

---

## PUBLICAÇÕES

---

### PROPERTIES & APPLICATIONS OF LOW-TEMPERATURE PLASMA

Este volume, publicado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada e pela Academia das Ciências da U. R. S. S., regista as conferências plenárias apresentadas no International Symposium on the Properties and Applications of Low-Temperature Plasma, que teve lugar em Moscovo, de 15 a 18 de Julho de 1965. Estas conferências foram publicadas também na revista *Pure and Applied Chemistry*, vol. 13, n.º 3, de 1966.

#### *Conferências Plenárias*

- «Plasma Engineering», por M. W. Thring (Inglaterra);
- «Chemical Processes in Low-Temperature Plasmas», por L. S. Polak (Rússia);
- «Einfache Chemische Reaktionen in Plasmen», por W. Lochte-Holtgreven (Alemanha);
- «Problems connected with the Investigation of Elementary Processes in Low-Temperature Plasma», por V. N. Kondratiev; E. E. Nikitin e V. L. Talrose (Rússia);
- «Electromagnetic Induction in Plasma», por Bela Karlovitz (Estados Unidos da América);
- «Radiation Transfer in Spectral Lines», por L. M. Biberman (Rússia).

Os pedidos podem ser dirigidos à Sociedade Portuguesa de Química e Física ou directamente a Butterworth & Co. (Publishers), Ltd., 88 Kingsway, London WC2, Inglaterra.

Este volume é ilustrado, tem 78 páginas e o seu preço é de 25 xelins.

REVISTA PORTUGUESA DE

# QUÍMICA

VOLUME 10 1968



REVISTA PORTUGUESA DE  
OS artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores

*Redacção e administração:*


Faculdade de Ciências — Lisboa-2 e Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 — Portugal

*Gravuras, composição e impressão:*

Bertrand (Irmãos), Lda.

Publicação trimestral. Número avulso: 35\$00

Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 120\$00; outros países: U. S. \$6.00



*Director* A. HERCULANO DE CARVALHO

*Editor* C. M. PULIDO

*Comissão redactorial* F. CARVALHO BARREIRA  
RENATO DA SILVA LEAL  
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA  
M. INÊS VALENTE SOARES  
VASCO TEIXEIRA  
JORGE VEIGA

*Delegado em Lourenço Marques* V. PEREIRA CRESPO

*Delegado em Luanda* M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO

---

*Subsidiada pelas seguintes empresas*

SACOR  
SODA PÓVOA  
COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE  
SAPEC  
COMPANHIA UNIÃO FABRIL  
INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA.  
NITRATOS DE PORTUGAL  
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA  
SIDERURGIA NACIONAL  
AMONÍACO PORTUGUÊS  
COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS  
FIRESTONE PORTUGUESA  
INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.  
SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA

Propriedade e edição da  
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA  
em continuação da  
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA  
fundada por  
Ferreira da Silva em 1905



THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
5800 S. UNIVERSITY AVENUE  
CHICAGO, ILLINOIS 60637  
TEL: 773-936-5000  
FAX: 773-936-5001  
WWW: WWW.CHEM.UCHICAGO.EDU

RESEARCH INTERESTS: ORGANIC CHEMISTRY, POLYMER CHEMISTRY, MATERIALS CHEMISTRY

EDUCATION: B.S. CHEMISTRY, UNIVERSITY OF MICHIGAN, 1988  
M.S. CHEMISTRY, UNIVERSITY OF MICHIGAN, 1990  
PH.D. CHEMISTRY, UNIVERSITY OF MICHIGAN, 1993  
POST-DOCTORAL FELLOW, UNIVERSITY OF MICHIGAN, 1993-1995  
ASSOCIATE PROFESSOR, UNIVERSITY OF MICHIGAN, 1995-2000  
ASSOCIATE PROFESSOR, UNIVERSITY OF MICHIGAN, 2000-2005  
ASSOCIATE PROFESSOR, UNIVERSITY OF MICHIGAN, 2005-2010  
ASSOCIATE PROFESSOR, UNIVERSITY OF MICHIGAN, 2010-2015  
ASSOCIATE PROFESSOR, UNIVERSITY OF MICHIGAN, 2015-2020  
ASSOCIATE PROFESSOR, UNIVERSITY OF MICHIGAN, 2020-PRESENT

RESEARCH INTERESTS: ORGANIC CHEMISTRY, POLYMER CHEMISTRY, MATERIALS CHEMISTRY

# Índice de autores

- B** BAPTISTA, Artur Lopes  
vd. VAZ, Carlos A. Lopes  
BARREIRA, F.  
vd. SANTOS, M. Carmo  
BARREIRA, F.  
vd. FIÚZA, A.  
BARREIRA, F. — Conductance of Tetra-Ethylammonium Picrate in Nitrobenzene 193  
BARREIRA, F. — As primeiras Experiências sobre o Efeito da Pressão na Condutibilidade Iónica 258
- C** CABRAL, João de Oliveira — Cloropiridinas como Ligandos Moleculares 56  
CAPITANT, J. F. — La Carboxymethylcellulose de Sodium 91  
CARVALHO, A. Herculano de — Le Fluor dans les Eaux Minérales Portugaises 145  
CONCEIÇÃO, M. Alice S. — Medição da Actividade do  $^{45}\text{Ca}$  em Amostras Sólidas 1  
CONTE, J. C. — Nonradiative Energy Transfer from Benzene to 2,5-Diphenyloxazole and 2,2'-p-Phenylene-bis-(5-Phenyloxazole) 200  
COSTA, Hélder M. P. de L. Duarte — A Detecção das Gorduras e Óleos de Síntese 111  
CRAVO, Maria do Rosário — Doseamento Polarográfico de Zinco e Ferro em Águas 149  
CRUZ, Maria Joaquina  
vd. SILVÉRIO, Maria Joaquina  
CRUZ, M. Joaquina Gabriel da  
vd. SILVA, M. Teresa Águas da
- E** EEK, Th. Van — Pimaricine 41
- F** FERREIRA, M. A. Almoester — Mass Spectrometric Study of Ionization and Dissociation of  $\text{N}_2\text{O}$  by Electron Impact 168  
FIÚZA, A. — Concentração do Radão e Pressão Atmosférica 157
- G** GIL, Vítor M. S. — Constantes de Acoplamento de «Spins» Nucleares e Estrutura Molecular 161  
GONÇALVES, F.  
vd. SANTOS, M. Carmo
- H** HUCHETTE, M. — La Transformation de l'Amidon pour Usages Industriels et Alimentaires 16
- J** JACOBSON, Kurt — Otto Hahn 59  
JACOBSON, Kurt — Prémio Nobel de Química 1968 119  
JACOBSON, Kurt — Centenário da Classificação Periódica de Mendeleev 181  
JACOBSON, Kurt — Activação Químico-Energética e «Sentido» da Polimerização 256
- K** KUFFERATH, J. — L'Expertise des Jambons Cuits et Autres Produits du Porc — Phosphatage et Humidification 24
- L** LARANJEIRA, M. F. — Isotopic Analyses of Roman Lead from Conímbriga and of Galenas from Neighbouring Mines 55

- M** MONTEIRO, Maria Teresa Mendonça  
 vd. CABRAL, João de Oliveira  
 MORRE, J. — Contrôle et Identification des Denrées Alimentaires Irradiées.  
 MOSINGER, M. — Note sur la Méthodologie en Matière d'Expertise Concernant la Mise en Evidence de la Capacité Cancérigène 87  
 MOTQUIN, A.  
 vd. KUFFERATH, J.
- P** PEREIRA, Paulette Guint Santos  
 vd. SOARES, Maria Inês Valente  
 PEREIRA, V. R.  
 vd. CONTE, J. C.  
 PIETTE, A. M. — Graisses Spéciales pour Falsification du Beurre 116  
 POUPLARD, L.  
 vd. KUFFERATH, J.  
 PRAZERES, M. Amélia R.  
 vd. CONCEIÇÃO, M. Alice S.
- R** REED, R. I. — The Analysis of Structure. Part III. Essays in the Naive Analysis of Alkanes. 129
- S** SAINT-JEAN, V. Lassalle — Le Caramel 99  
 SANTOS, M. Carmo — O Produto  $\eta/\Delta$  para Soluções de Picrato de Tetraetilamónio em Nitrobenzeno a Diferentes Temperaturas 6  
 SANTOS, M. Carmo  
 vd. BARREIRA, F.
- SILVA, M. E. Fronteira e  
 vd. LARANJEIRA, M. F.  
 SILVA, M. Teresa Águas da — Determinação Polarográfica de Cádmiu, Chumbo, Cobre e Zinco em Alimentos 206  
 SILVÉRIO, Maria Joaquina — Determinação de Chumbo e Zinco em Concentrados de Minérios 53  
 SOARES, Maria Inês Valente — Estudo por Espectrometria no Infravermelho de Derivados Naftalénicos entre 1700 e 650  $\text{cm}^{-1}$ . Derivados 1,4 e 1,5 Substituídos 65  
 SOARES, Maria Inês Valente — Contribuição para a Caracterização do Grupo Sulfónico em I. V. 142
- T** TELES, J. C. M. Galvão — The Turbulent Axisymmetric Wall Jet 219
- V** VAZ, Carlos A. Lopes — Aplicações Industriais da Catálise e Tendências do seu Desenvolvimento 173  
 VAZ, Carlos A. Lopes — Situação Actual da Indústria Química Portuguesa — Perspectivas de Desenvolvimento no Período do III Plano de Fomento 251  
 VERHEYDEN, F.  
 vd. KUFFERATH, J.

# Índice por assuntos

- A** ACTIVIDADE — Medição da Actividade do  $^{45}\text{Ca}$  em Amostras Sólidas (*M. Alice S. Conceição e M. Amélia R. Prazeres*) 1
- Contrôle et Identification des Denrées Alimentaires Irradiées (*J. Morre*) 11
- Nonradiative Energy Transfer from Benzene to 2,5-Diphenyloxazole and 2,2'-p-Phenylene-bis-(5-Phenyloxazole) (*J. C. Conte e V. R. Pereira*) 200
- ACTUALIDADES — Otto Hahn (*Kurt Jacobsohn*) 59
- Prémio Nobel de Química 1968 (*Kurt Jacobsohn*) 119
- Centenário da Classificação Periódica de Mendeleev (*Kurt Jacobsohn*) 181
- Activação Químico-Energética e «Sentido» da Polimerização (*Kurt Jacobsohn*) 256
- ÁGUA — Le Fluor dans les Eaux Minérales Portugaises (*A. Herculano de Carvalho*) 145
- Doseamento Polarográfico de Zinco e Ferro em Águas (*Maria do Rosário Cravo*) 149
- ALCANOS — The Analysis of Structure. Part III. Essays in the Naive Analysis of Alkanes (*R. I. Reed*) 129
- ALIMENTOS — Contrôle et Identification des Denrées Alimentaires Irradiées (*J. Morre*) 11
- La Transformation de l'Amidon pour Usages Industriels et Alimentaires (*M. Huchette*) 16
- L'Expertise des Jambons Cuits et Autres Produits du Porc — Phosphatage et Humidification (*J. Kufferath, A. Motquin, L. Pouplard e F. Verheyden*) 24
- Pimaricine (*Th. Van Eek*) 41
- Note sur la Méthodologie en Matière d'Expertise Concernant la Mise en Evidence de la Capacité Cancérigène (*M. Mosinger*) 87
- La Carboxymethylcellulose de Sodium (*J. F. Capitant*) 91
- Le Caramel (*V. Lassalle-Saint-Jean*) 99
- A Detecção das Gorduras e Óleos de Síntese (*Hélder M. P. de L. Duarte Costa*) 111
- Graisses Spéciales pour Falsification du Beurre (*A. M. Piette*) 116
- Determinação Polarográfica de Cádmiio, Chumbo, Cobre e Zinco em Alimentos (*M. Teresa Águas da Silva e M. Joaquina Gabriel da Cruz*) 206

AMIDO — La Transformation de l'Amidon pour Usages Industriels et Alimentaires ( <i>M. Huchette</i> )	16	CURSOS — Curso para Pós-Graduados em Harwell	183
<b>B</b> BIOGRAFIAS — Otto Hahn ( <i>Kurt Jacobsohn</i> )	59	<b>E</b> ESPECTROMETRIA — Estudo por Espectrometria no Infravermelho de Derivados Naftalénicos entre 1700 e 650 $\text{cm}^{-1}$ . Derivados 1,4 e 1,5 Substituídos ( <i>Maria Inês Valente Soares</i> )	65
— Prémio Nobel de Química 1968 — Onsager ( <i>Kurt Jacobsohn</i> )	119	— Contribuição para a Caracterização do Grupo Sulfónico em I. V. ( <i>Maria Inês Valente Soares e Paulette Guint Santos Pereira</i> )	142
— Centenário da Classificação Periódica de Mendeleev ( <i>Kurt Jacobsohn</i> )	181	— Mass Spectrometric Study of Ionization and Dissociation of $\text{N}_2\text{O}$ by Electron Impact ( <i>M. A. Almoester Ferreira</i> )	168
<b>C</b> CA — Medição da Actividade do $^{45}\text{Ca}$ em Amostras Sólidas ( <i>M. Alice S. Conceição e M. Amélia R. Prazeres</i> )	1	ESTRUTURA — The Analysis of Structure. Part III. Essays in the Naive Analysis of Alkanes ( <i>R. I. Reed</i> )	129
CATÁLISE — Aplicações Industriais da Catálise e Tendências do seu Desenvolvimento ( <i>Carlos A. Lopes Vaz e Artur Lopes Baptista</i> )	173	— Constantes de Acoplamento de «Spins» Nucleares e Estrutura Molecular ( <i>Vitor M. S. Gil</i> )	161
CD — Determinação Polarográfica de Cádmio, Chumbo, Cobre e Zinco em Alimentos ( <i>M. Teresa Águas da Silva e M. Joaquina Gabriel da Cruz</i> )	206	<b>F</b> F — Le Fluor dans les Eaux Minérales Portugaises ( <i>A. Herculano de Carvalho</i> )	145
CLOROPIRIDINAS — Cloropiridinas como Ligandos Moleculares ( <i>João de Oliveira Cabral e Maria Teresa Mendonça Monteiro</i> )	56	Fe — Doseamento Polarográfico de Zinco e Ferro em Águas ( <i>Maria do Rosário Cravo</i> )	149
COMPLEXOS — Cloropiridinas como Ligandos Moleculares ( <i>João de Oliveira Cabral e Maria Teresa Mendonça Monteiro</i> )	56	FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA	124
CONDUTIBILIDADE — O Produto $\eta/\Lambda$ para Soluções de Picrato de Tetraetilamónio em Nitrobenzeno a Diferentes Temperaturas ( <i>M. Carmo Santos, F. Gonçalves e F. Barreira</i> )	6	FEIRAS — Basileia	124
— Conductance of Tetra-Ethylammonium Picrate in Nitrobenzene ( <i>F. Barreira e M. Carmo Santos</i> )	193	— Düsseldorf	61, 125
— As Primeiras Experiências sobre o Efeito da Pressão na Condutibilidade Iónica ( <i>F. Barreira</i> )	258	<b>G</b> GORDURAS — L'Expertise des Jambons Cuits et Autres Produits du Porc — Phosphatage et Humidification ( <i>J. Kufferath, A. Motquin, L. Pouplard e F. Verheyden</i> )	24
CU — Determinação Polarográfica de Cádmio, Chumbo, Cobre e Zinco em Alimentos ( <i>M. Teresa Águas da Silva e Joaquina Gabriel da Cruz</i> )	206	— A Detecção das Gorduras e Óleos de Síntese ( <i>Hélder Duarte Costa</i> )	111
		— Graisses Spéciales pour Falsification du Beurre ( <i>A. M. Piette</i> )	116
		<b>I</b> INDÚSTRIA — Aplicações Industriais da Catálise e Tendências do seu Desenvolvimento ( <i>Carlos A. Lopes Vaz e Artur Lopes Baptista</i> )	173



— Situação Actual da Indústria Química Portuguesa	
— Perspectivas de Desenvolvimento no Período do III Plano de Fomento ( <i>Carlos A. Lopes Vaz</i> )	251
INFRAVERMELHO — Estudo por Espectrometria no Infravermelho de Derivados Naftalénicos entre 1700 e 650 $\text{cm}^{-1}$ . Derivados 1,4 e 1,5 Substituídos ( <i>M. Inês Valente Soares</i> )	65
— Contribuição para a Caracterização do Grupo Sulfónico em I. V. ( <i>Maria Inês Valente Soares e Paulette Guint Santos Pereira</i> )	142
IONIZAÇÃO — Mass Spectrometric Study of Ionization and Dissociation of $\text{N}_2\text{O}$ by Electron Impact ( <i>M. A. Almoster Ferreira</i> )	168
ISÓTOPOS — Isotopic Analyses of Roman Lead from Conímbriga and of Galenas from Neighbouring Mines ( <i>M. F. Laranjeira e M. E. Fronteira e Silva</i> )	55
IUPAC — União Internacional de Química Pura e Aplicada	60, 120, 124
<b>M</b> MINÉRIOS — Determinação de Chumbo e Zinco em Concentrados de minérios ( <i>Maria Joaquina Silvério e Maria Joaquina Cruz</i> )	53
<b>N</b> NAFTALÉNICOS, DERIVADOS — Estudo por Espectrometria no Infravermelho de Derivados Naftalénicos entre 1700 e 650 $\text{cm}^{-1}$ . Derivados 1,4 e 1,5 Substituídos ( <i>M. Inês Valente Soares</i> )	65
NATO — Cursos de Verão Otan	124
— Nato Advanced Study Institute	183
<b>O</b> OTAN — Cursos de Verão Otan	124
— Nato Advanced Study Institute	183
<b>P</b> Pb — Determinação de Chumbo e Zinco em Concentrados de Minérios ( <i>Maria Joaquina Silvério e Maria Joaquina Cruz</i> )	53
— Isotopic Analyses of Roman Lead from Conímbriga and of Galenas from Neighbouring Mines ( <i>M. F. Laranjeira e M. E. Fronteira e Silva</i> )	55
— Determinação Polarográfica de Cádmio, Chumbo, Cobre e Zinco em Alimentos ( <i>M. Teresa Águas da Silva e M. Joaquina Gabriel da Cruz</i> )	206
PERITAGEM — Contrôle et Identification des Denrées Alimentaires Irradiées ( <i>J. Morre</i> ).	
— La Transformation de l'Amidon pour Usages Industriels et Alimentaires ( <i>M. Huchette</i> )	16
— L'Expertise des Jambons Cuits et Autres Produits du Porc — Phosphatage et Humidification ( <i>J. Kufferath, A. Motquin, L. Pouplard e F. Verheyden</i> )	24
— Pimaricine (Th. Van Eek)	41
— Note sur la Méthodologie en Matière d'Expertise Concernant la Mise en Evidence de la Capacité Cancérigène ( <i>M. Mosinger</i> )	87
— La Carboxymethylcellulose de Sodium ( <i>J. F. Capitant</i> )	91
— Le Caramel ( <i>V. Lassale-Saint-Jean</i> )	99
— A Detecção das Gorduras e Óleos de Síntese ( <i>Hélder Duarte Costa</i> )	111
— Graisses Spéciales pour Falsification du Beurre ( <i>A. M. Piette</i> )	116
POLAROGRAFIA — Determinação Polarográfica de Cádmio, Chumbo, Cobre e Zinco em Alimentos ( <i>M. Teresa Águas da Silva e M. Joaquina Gabriel da Cruz</i> )	206
POLIMERIZAÇÃO — Activação Químico-Energética e «Sentido» da Polimerização ( <i>Kurt Jacobsohn</i> )	256
PRÉMIO NOBEL — Prémio Nobel de Química 1968 ( <i>Kurt Jacobsohn</i> )	119
PUBLICAÇÕES	64, 192
<b>R</b> RADÃO — Concentração do Radão e Pressão Atmosférica ( <i>A. Fiúza e F. Barreira</i> )	157

REUNIÕES INTERNACIONAIS	61, 126, 184	V	VISCOSIDADE — O Produto $\eta/\Lambda$ para Soluções de Picrato de Tetraetilamônio em Nitrobenzeno a Diferentes Temperaturas ( <i>M. Carmo Santos, F. Gonçalves e F. Barreira</i> )	6
TECHNOLOGY FORECASTING INSTITUTE, INC.	125	Z	Zn — Determinação de Chumbo e Zinco em Concentrados de Minérios ( <i>Maria Joaquina Silvério e Maria Joaquina Cruz</i> )	53
CURSO PARA PÓS-GRADUADOS EM HARWELL	183		— Doseamento Polarográfico de Zinco e Ferro em Águas ( <i>Maria do Rosário Cravo</i> )	149
S	SPIN — Constantes de Acoplamento de «Spins» Nucleares e Estrutura Molecular ( <i>Vitor M. S. Gil</i> )		— Determinação Polarográfica de Cádmio, Chumbo, Cobre e Zinco em Alimentos ( <i>M. Teresa Águas da Silva e M. Joaquina Gabriel da Cruz</i> )	206
	161			
TERMODINÂMICA — The Turbulent Axisymmetric Wall Jet ( <i>J. C. M. Galvão Teles</i> )	219			
U	UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA			
	60, 120, 124			

